

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

FRANCYELE INES DE CARVALHO SILVA

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE
POLIETILENO PARA APLICAÇÃO EM EQUIPAMENTOS UTILIZADOS EM
REDES DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA EM REGIÕES DE
ELEVADA AGRESSIVIDADE AMBIENTAL

CURITIBA
2015

FRANCYELE INES DE CARVALHO SILVA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE
POLIETILENO PARA APLICAÇÃO EM EQUIPAMENTOS UTILIZADOS EM
REDES DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA EM REGIÕES DE
ELEVADA AGRESSIVIDADE AMBIENTAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná para obtenção do título de mestre.

Orientadora: Prof. Dra. Marilda Munaro

**CURITIBA
2015**

S586d

Silva, Francyele Ines de Carvalho

Desenvolvimento e avaliação de formulações de polietileno para aplicação em equipamentos utilizados em redes de distribuição de energia elétrica em regiões de elevada agressividade ambiental/ Francyele Ines de Carvalho Silva. – Curitiba, 2015.

91 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2015.

Orientador: Marilda Munaro .

Bibliografia: p. 87-91.

1. Polietileno. 2. Polímeros. 3. Redes elétricas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Munaro, Marilda. III. Título.

CDD: 668.4234

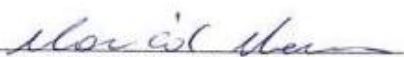



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

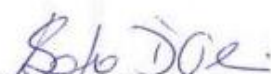
Aos vinte e quatro dias do mês de fevereiro de 2015, na Sala de Reuniões - LEME - 04 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima nonagésima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.^a Dr.^a Marilda Munaro (UFPR), Edemir Luis Kowalski (UFPR), Isabel Romero Grova (Sociesc). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **FRANCYELE INES DE CARVALHO** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE POLIETILENO PARA APLICAÇÃO EM EQUIPAMENTOS UTILIZADOS EM REDES DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA EM REGIÕES DE ELEVADA AGRESSIVIDADE AMBIENTAL”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 24 de fevereiro de 2015.


Prof.^a Dr.^a Marilda Munaro
Orientador


Prof.^a Dr.^a Isabel Romero Grova
Examinador


Prof. Dr. Edemir Luis Kowalski
Examinador


Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira
Coordenador do PIPE

*Dedico este trabalho ao meu esposo,
David, que sempre me incentivou e apoiou.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me deu fé e força para seguir e vencer esta longa e árdua caminhada.

Agradeço aos meus familiares (pai, irmão e mãe) que suportaram momentos de ausência com muito amor e paciência, me encorajando em diversas ocasiões. Agradeço especialmente ao meu pai que me amou e ama exatamente do modo como sou.

Agradeço especialmente à orientadora Professora Dra. Marilda Munaro que exerceu brilhantemente seu papel de orientar e contribuiu significativamente para o bom desempenho e andamento do trabalho, possibilitando meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço aos professores Dra. Isabel Romero Grova e Dr. Edemir Luiz Kowalski que gentilmente aceitaram o convite para participação na banca de defesa.

Agradeço aos professores Dr. André Bellin Mariano e Dr. Vitoldo Swinka Filho que gentilmente aceitaram o convite para participação na banca de qualificação.

Agradeço a pesquisadora Msc. Aline Souza Salum pelo apoio com a revisão do trabalho.

Agradeço ao pesquisador Msc. Fábio Scussiato Richart pelo apoio com os ensaios mecânicos.

Agradeço ao pesquisador Msc. Daniel da Silva Costa pelo apoio com as micrografias.

Agradeço aos Institutos Lactec pelo espaço e equipamentos cedidos para realização deste trabalho.

Agradeço a Dow e a Braskem, pelos materiais cedidos para realização deste trabalho.

Agradeço a Celesc pelo incentivo para realização deste trabalho.

Agradeço a UFPR e ao PIPE pela oportunidade de cursar as disciplinas e interagir com profissionais tão diferenciados.

Agradeço a todos os colegas dos Institutos Lactec pelo apoio, colaboração e incentivo no desenvolvimento deste trabalho, especialmente aos estagiários Thiago, Bruno e Gustavo.

Agradeço as colegas de mestrado, Débora, Jéssica, Aline, Larissa e Kassia pela troca de experiências e pelos muitos momentos de descontração.

“O Senhor é o meu pastor, nada me faltará”.

Salmo 23.1.

“Guerras vem e vão, mas meus soldados são eternos”.

Tupac Amaru.

RESUMO

A rede de distribuição de energia elétrica aérea protegida, também conhecida como rede compacta, é uma configuração economicamente viável por possuir sistemas de construção e manutenção muito similares aos da rede de distribuição aérea convencional, que é o modelo mais utilizado atualmente no país. Entretanto a rede protegida possui limitação de uso em regiões com elevada agressividade ambiental, principalmente próximo à orla marítima. Os acessórios confeccionados de materiais poliméricos apresentam falhas devido as condições de múltiplos estresses a que estão submetidos durante operação, somado aos poluentes presentes em tais regiões. Surge então a necessidade de materiais que possuam melhor performance perante essas solicitações. Buscando atender essa necessidade foram desenvolvidas composições de polietileno de alta densidade bimodal e blendas de polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) com incorporação de aditivos antioxidantes, retardantes de chama e fotoestabilizantes. Essas formulações foram avaliadas por ensaios mecânicos antes e após envelhecimento em câmara de intemperismo, e por ensaios térmicos e elétricos. Verificou-se a importância da dispersão dos aditivos na matriz polimérica, pois a falta da homogeneização causou a dispersão dos valores de tensão na ruptura e no alongamento, e a variação destes antes e após o ensaio de intemperismo foi ampla. Para as composições de blenda preparadas em homogeneizador intensivo de laboratório, os resultados das propriedades mecânicas apresentaram variação menor que 25%, antes e após o ensaio de intemperismo, conforme normas específicas do setor elétrico. Porém por se tratar de um processamento mais agressivo ao material, possivelmente a concentração de 0,3% de aditivo antioxidante não tenha sido suficiente para promover boa estabilidade térmica às composições, sendo evidenciados resultados ligeiramente inferiores para a resistência ao trilhamento elétrico. Quando avaliadas as composições preparadas com HDPE bimodal, com boa homogeneização, ocorreu pequena dispersão e variação dos resultados de tração na ruptura e alongamento mesmo após períodos de intemperismo artificial. Para essas composições a concentração de 0,3% de aditivo antioxidante conferiu boa estabilidade térmica e melhores resultados para a resistência ao trilhamento elétrico, onde algumas composições apresentaram valores acima 3,50 kV. Avaliando globalmente os resultados das composições de HDPE bimodal e somado ao fato da padronização de coloração cinza para confecção dos acessórios, a composição 3c seria a mais indicada para confecção de espaçadores.

Palavras-Chave: polietileno bimodal, blenda polimérica, retardante de chama, trilhamento elétrico.

ABSTRACT

The spacer cable is viable economical system for distribution of electricity and the maintenance is very similar to the conventional electrical distribution system, which is the most used in Brazil. However, the spacer cable system has limited use in areas with high environmental stress, especially near the coast. Polymeric equipment used in this system are submitted in multiple stresses conditions during operation added environmental stress normally could fail. Materials with a better performance to use in these conditions are needed. In these work formulations with bimodal high density polyethylene compositions and high density polyethylene (HDPE) and linear low-density polyethylene (LLDPE) blends incorporating by antioxidant additives, flame retardants and UV stabilizer were developed. They were evaluated by mechanical properties before and after accelerated ageing, thermal and resistance electrical tracking tests. It was observed that the dispersion of additives in polymeric matrix was very important, because the inhomogeneity cause the dispersion in stress-strain properties and the decrease these properties after accelerated ageing was large. For the blend compositions, prepared in intensive laboratory homogenizer, the mechanical properties variation were less than 25% comparing before and after the accelerated ageing, as the electricity sector specifies. However, this processing method is more aggressive possibly the concentration of 0.3% antioxidant additive has not been sufficient to promote good thermal stability to the compositions and probably caused lower results to the electrical tracking resistance. When evaluated the bimodal HDPE compositions with good additives homogeneity the dispersion of the results and the variation of tensile strength and elongation before and after accelerated ageing were lower. For these formulations the concentrations of 0.3% antioxidant additive conferred good thermal stability and better results for electrical tracking resistance, where some compositions show values above 3.50 kV. Evaluating the results of bimodal HDPE compositions and added to the fact the standardization of gray color for clothing accessories, the 3c composition would be the most suitable for making spacers.

Key-words: bimodal polyethylene, polymer blend, flame retardant, electrical tracking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração com a subdivisão do sistema elétrico brasileiro atual [5].	19
Figura 2: Modelo de rede de distribuição aérea convencional com isoladores de perfil protegido [6].	20
Figura 3: Modelo de rede de distribuição aérea isolada [6].	21
Figura 4: Modelo de banco de dutos durante construção de rede de distribuição subterrânea [6].	21
Figura 5: Apresentação dos elementos da rede de distribuição aérea compacta: (a) cabo mensageiro; (b) fixadores de silicone; (c) espaçador polimérico; (d) cabos cobertos; (e) braço antibalanço e (f) braço suporte [8,9].	22
Figura 6: Comparativo de área de poda para as redes de distribuição de energia nua ou convencional, compacta e isolada [6].	23
Figura 7: Imagens dos isoladores (a) tipo pino e (b) tipo bastão [10].	24
Figura 8: Imagens de (a) espaçador losangular e (b) separador vertical [10].	25
Figura 9: Imagem com modelo de cabo coberto [15].	25
Figura 10: Apresentação simplificada do esquema de polimerização do polietileno bimodal.	30
Figura 11: Ilustração com exemplos de reações fotoquímicas Norrish tipo I (a) e tipo II (b).	34
Figura 12: Modelo de extrusora 1 utilizada.	44
Figura 13: Modelo de extrusora 2 utilizada.	45
Figura 14: Modelo de homogeneizador intensivo de laboratório utilizado.	46
Figura 15: Imagem com esquema de conjunto para ensaio de trilhamento elétrico.	52
Figura 16: Resultados de tensão na ruptura para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 1 antes e após ensaio de envelhecimento acelerado UVB. (a) composição 1a; (b) composição 2a; (c) composição 3a; (d) composição 4a; (e) composição 5a e (f) composição 6a.	54
Figura 17: Resultados de alongamento para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 1 antes e após ensaio de envelhecimento acelerado UVB. (a) composição 1a; (b) composição 2a; (c) composição 3a; (d) composição 4a; (e) composição 5a e (f) composição 6a.	55

Figura 18: Resultados de tensão na ruptura para as composições de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) composição 1b; (b) composição 2b; (c) composição 3b e (d) composição 4b.....	60
Figura 19: Resultados de alongamento para as composições de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) composição 1b; (b) composição 2b; (c) composição 3b e (d) composição 4b.....	61
Figura 20: Resultados de tensão de escoamento para as composições de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) composição 1b; (b) composição 2b; (c) composição 3b e (d) composição 4b.....	62
Figura 21: Resultados de tensão na ruptura para as composições de blenda antes e após envelhecimento em estufa. (a) composição 1b; (b) composição 2b; (c) composição 3b e (d) composição 4b.....	63
Figura 22: Resultados de alongamento para as composições de blenda antes e após envelhecimento em estufa. (a) composição 1b; (b) composição 2b; (c) composição 3b e (d) composição 4b.....	64
Figura 23: Resultados de tensão de escoamento para as composições de blenda antes e após envelhecimento em estufa. (a) composição 1b; (b) composição 2b; (c) composição 3b e (d) composição 4b.....	65
Figura 24: Modelo de curva de DSC.	66
Figura 25: Curvas do módulo de perdas (E'') da composição 1b de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial.	68
Figura 26: Curvas do módulo de perdas (E'') da composição 2b de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial.	69
Figura 27: Curvas do módulo de perdas (E'') da composição 3b de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial.	69
Figura 28: Curvas do módulo de perdas (E'') da composição 4b de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial.	70
Figura 29: Valores de temperatura de transição α das composições de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial.	70
Figura 30: Micrografias da composição 1b de blenda, com ampliação de 1500x, antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) 0 hora; (b) 1500 horas e (c) 2000 horas.	73

Figura 31: Micrografias da composição 2b de blenda, com ampliação de 1500x, antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) 0 hora; (b) 1500 horas e (c) 2000 horas.	73
Figura 32: Micrografias da composição 3b de blenda, com ampliação de 1500x, antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) 0 hora; (b) 1500 horas e (c) 2000 horas.	74
Figura 33: Micrografias da composição 4b de blenda, com ampliação de 1500x, antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) 0 hora; (b) 1500 horas e (c) 2000 horas.	74
Figura 34: Resultados de tensão na ruptura para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) composição 1c; (b) composição 2c e (c) composição 3c.	75
Figura 35: Resultados de alongamento para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) composição 1c; (b) composição 2c e (c) composição 3c.	76
Figura 36: Resultados de tensão de escoamento para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) composição 1c; (b) composição 2c e (c) composição 3c.	77
Figura 37: Resultados de tensão na ruptura para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 antes e após 7 dias de envelhecimento em estufa. (a) composição 1c; (b) composição 2c e (c) composição 3c.	79
Figura 38: Resultados de alongamento para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 antes e após 7 dias de envelhecimento em estufa. (a) composição 1c; (b) composição 2c e (c) composição 3c.	80
Figura 39: Resultados de tensão de escoamento para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 antes e após 7 dias de envelhecimento em estufa. (a) composição 1c; (b) composição 2c e (c) composição 3c.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Materiais selecionados para este estudo.	42
Tabela 2: Composições preparadas em extrusora 1 (em porcentagem em massa).	43
Tabela 3: Composições preparadas em extrusora 2 (em porcentagem em massa).	44
Tabela 4: Composições preparadas em homogeneizador intensivo (em porcentagem em massa).....	46
Tabela 5: Condições operacionais reproduzidas durante a realização do ensaio de resistência ao intemperismo artificial.....	49
Tabela 6: Condições operacionais reproduzidas durante a realização do ensaio de envelhecimento acelerado UVB.	50
Tabela 7: Resultados dos ensaios mecânicos sem envelhecimento e após 2000 horas de intemperismo artificial.....	53
Tabela 8: Resultados de tensão na ruptura (MPa) das composições reprocessadas, antes e após períodos de ensaios de intemperismo artificial e envelhecimento acelerado UVB.	57
Tabela 9: Resultados de alongamento (%) das composições reprocessadas, antes e após períodos de ensaios de intemperismo artificial e envelhecimento acelerado UVB.....	57
Tabela 10: Resultados do ensaio de resistência ao trilhamento elétrico após o primeiro e o segundo processamentos em extrusora 1.....	58
Tabela 11: Resultados de temperatura de oxidação para as composições de blenda.	66
Tabela 12: Resultados de temperatura de oxidação para as novas composições de blenda preparadas exclusivamente para estudo de estabilidade térmica.	67
Tabela 13: Resultados do ensaio de resistência ao trilhamento elétrico para as composições de blendas.....	72
Tabela 14: Resultados de propriedades mecânicas para algumas composições preparadas com diferentes métodos de processamento.....	77
Tabela 15: Resultados de temperatura de oxidação para as composições de polietileno bimodal preparadas em extrusora 2.....	81
Tabela 16: Resultados do ensaio de resistência ao trilhamento elétrico para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2.....	82

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABRADEE	- Associação Brasileira de Distribuidores de Energia Elétrica;
ANEEL	- Agência Nacional de Energia Elétrica;
ATH	- Alumina tri-hidratada;
CELEC	- Centrais Elétricas de Santa Catarina;
DEC	- Duração Equivalente de Interrupção por Unidade Consumidora;
DMTA	- Análise termodinâmico mecânica;
DSC	- Calorimetria exploratório diferencial;
FEC	- Frequência Equivalente de Interrupção por Unidade Consumidora;
HALS	- Aminas espacialmente impedidas;
IUPAC	- <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ;
PE	- Polietileno;
PEAD ou HDPE	- Polietileno de alta densidade;
PEBD ou LDPE	- Polietileno de baixa densidade;
PELBD ou LLDPE	- Polietileno linear de baixa densidade;
PEUAPM ou UHMWPE	- Polietileno de ultra alto peso molecular;
PEUBD ou ULDPE	- Polietileno de ultra baixa densidade;
PP	- Polipropileno;
Td	- Temperatura de decomposição térmica;
Tg	- Temperatura de transição vítrea;
Tm	- Temperatura de fusão;
Tu	- Temperatura máxima de uso;
UV	- Ultravioleta;
WOM	- <i>Weather-Ometer</i> ;
XLPE	- Polietileno reticulado.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVO GERAL.....	18
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 SISTEMA ELÉTRICO DE POTÊNCIA.....	19
3.1.1 Acessórios das Redes Elétricas Compactas ou Protegidas.....	24
3.2 AGRESSIVIDADE AMBIENTAL.....	25
3.3 POLÍMEROS.....	27
3.3.1 Polietileno (PE).....	28
3.3.2 Blendas Poliméricas	31
3.4 DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS.....	32
3.4.1 Trilhamento Elétrico.....	35
3.5 ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS.....	36
3.5.1 Antioxidantes primários e secundários	37
3.5.2 Fotoestabilizantes	37
3.5.3 Retardantes de chama	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 MATERIAIS.....	42
4.2 MÉTODOS.....	43
4.2.1 Preparação das composições em extrusora	43
4.2.2 Preparação das composições em homogeneizador intensivo de laboratório ..	45
4.2.3 Obtenção dos corpos de prova para os ensaios de caracterização	46
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES.....	47
4.3.1 Ensaios mecânicos sob tração	47
4.3.2 Análise termodinâmico mecânica (DMTA)	48
4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	48
4.3.4 Ensaios de envelhecimento.....	49
4.3.4.1 Ensaio de resistência ao intemperismo artificial (<i>Weather-Ometer</i>)	49
4.3.4.2 Ensaio de envelhecimento acelerado UVB	50
4.3.4.3 Ensaio de envelhecimento em estufa.....	50
4.3.5 Ensaio de resistência ao trilhamento elétrico	51

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 RESULTADOS OBTIDOS PARA AS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA 1.....	53
5.1.1 Propriedades mecânicas.....	53
5.1.2 Ensaio de resistência ao trilhamento elétrico.....	57
5.2 RESULTADOS OBTIDOS PARA AS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM HOMOGENEIZADOR INTENSIVO DE LABORATÓRIO.....	59
5.2.1 Propriedades mecânicas.....	59
5.2.2 Temperatura de oxidação.....	65
5.2.3 Análise termodinâmico mecânica.....	67
5.2.4 Ensaio de resistência ao trilhamento elétrico.....	72
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	73
5.3 RESULTADOS OBTIDOS PARA AS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA 2.....	75
5.3.1 Propriedades mecânicas.....	75
5.3.2 Temperatura de oxidação.....	81
5.3.3 Ensaio de resistência ao trilhamento elétrico.....	82
6 CONCLUSÕES.....	84
7 TRABALHOS FUTUROS.....	86
REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

Sendo a energia elétrica um bem essencial em nosso cotidiano, os dispositivos responsáveis por sua geração, transmissão e distribuição merecem especial atenção e constante estudo com intuito de agregar maior eficiência e menores custos.

A etapa de distribuição de energia elétrica pode ser feita i) por meio de rede aérea convencional onde os cabos são nus, ou seja, não possuem cobertura de isolamento; ii) por rede aérea compacta, também chamada de rede compacta protegida, onde os cabos possuem camada de proteção possibilitando maior proximidade entre os mesmos ou eventuais toques com galhos de árvores sem causar danos à rede; iii) pela rede aérea isolada composta por cabos com isolação reforçada que permitem seu trançamento; e iv) por rede subterrânea que por ficar enterrada apresenta menor impacto visual e maior segurança, porém custos mais elevados.

A rede aérea compacta tem como vantagem, quando comparada com a rede nua, o menor túnel de poda das árvores e, com isso, a necessidade reduzida do número de podas, e a utilização das mesmas técnicas de manutenção e operação da rede aérea convencional conferindo maior confiabilidade e economia ao sistema. Quando comparada com as redes isoladas é menos cara tanto na instalação como nos equipamentos utilizados. Entretanto, apesar de todas as vantagens esta rede não é aplicável em ambientes com elevado nível de agressividade ambiental, como por exemplo, orlas marítimas e regiões industriais.

Muitos itens utilizados nas redes compactas de distribuição são confeccionados de materiais poliméricos como o polietileno de alta densidade (HDPE), o polietileno reticulado (XLPE) e o polietileno de baixa densidade (LDPE) que em contato com os poluentes presentes em regiões com elevado nível de agressividade ambiental, associado ao campo elétrico gerado durante utilização, apresentam alterações de suas propriedades mecânicas e elétricas, além do trilhamento elétrico, sendo que este último fenômeno caracteriza-se pela formação de caminhos condutores no material [1,2,3].

Por isso as composições empregadas para confecção dos itens utilizados no setor elétrico devem conter aditivos de alto desempenho, pois durante aplicação estes dispositivos estão expostos a variações de temperatura, umidade e radiação solar, além das solicitações mecânicas e elétricas.

Nesse trabalho serão apresentados os resultados obtidos para formulações de polietileno desenvolvidas para se adequar as solicitações impostas a equipamentos como isoladores, espaçadores e cabos cobertos usados em redes protegidas de distribuição de energia elétrica, em regiões com elevado índice de agressividade ambiental.

2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver formulações de polietileno para aplicação no setor elétrico em regiões de elevado índice de agressividade ambiental e avaliar seu comportamento quando submetidas à foto e termo degradação.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos a serem buscados nesta dissertação são:

Preparar composições utilizando polietileno de alta densidade bimodal e blendas de polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade linear com incorporação de aditivos para melhorar a resistência à chama e à foto e termodegradação.

Avaliar estas composições quanto às propriedades mecânicas, térmicas e ópticas antes e após a ação das intempéries.

Analisar os resultados encontrados para as composições produzidas e verificar se atendem às especificações do setor elétrico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SISTEMA ELÉTRICO DE POTÊNCIA

De acordo com a ABRADÉE “no caso da indústria de eletricidade, o bem produzido é a energia elétrica, um produto impalpável utilizado de forma indireta, seja para produzir luz, movimento, calor ou qualquer outra transformação energética” [4]. Devido ao armazenamento de energia elétrica não ser praticável economicamente, há necessidade de haver um equilíbrio entre toda a energia elétrica produzida e consumida [5]. A Figura 1 ilustra a subdivisão do sistema elétrico brasileiro atual.



Figura 1: Ilustração com a subdivisão do sistema elétrico brasileiro atual [5].
Fonte: ABRADÉE.

Na etapa de geração ocorre a produção da energia elétrica, em usinas térmicas, hidráulicas, termonucleares, eólicas, solares, etc., e entrada nos sistemas de transporte [4,5].

Na etapa de transmissão, a energia é transportada às subestações distribuidoras e aos grandes consumidores através das redes de transmissão que são compostas por altas torres metálicas, cabos suspensos nus ou revestidos de material isolante além dos isoladores de vidro e porcelana [4,5].

Na etapa de distribuição a energia é levada da subestação aos consumidores e é composta por redes de baixa, média e alta tensão. As linhas de alta tensão são responsáveis por boa parte das redes na faixa de 69 e 138 kV. As linhas de média tensão (rede primária) operam com tensão entre 2,3 e 44 kV. Fixadas no mesmo poste, porém um pouco mais abaixo, encontram-se as linhas de baixa tensão que variam entre 110 e 440 V e levam a energia aos pequenos comércios e residências [4].

As redes de distribuição são classificadas em quatro tipos [4]:

a) Rede de Distribuição Aérea Convencional (Figura 2): nesta configuração os condutores não possuem isolamento, são ditos condutores nus, o que torna o sistema mais sensível à ocorrência de defeitos, inclusive por contato com galhos de árvores;



Figura 2: Modelo de rede de distribuição aérea convencional com isoladores de perfil protegido [6].
Fonte: CELESC.

b) Rede de Distribuição Aérea Isolada (Figura 3): aqui os condutores possuem isolação reforçada capaz de suportar o trançamento deles, por isso o custo é razoavelmente maior;



Figura 3: Modelo de rede de distribuição aérea isolada [6].
Fonte: CELESC.

c) Rede de Distribuição Subterrânea (Figura 4): estas redes ficam enterradas e por isso conferem maior confiabilidade e menor impacto estético, sendo o custo o mais elevado dentre as demais opções.



Figura 4: Modelo de banco de dutos durante construção de rede de distribuição subterrânea [6].
Fonte: CELESC.

d) Rede de Distribuição Aérea Compacta, também conhecida como Rede de Distribuição Protegida (Figura 5): neste tipo de rede os condutores possuem isolamento e o espaço ocupado por estes é reduzido; um cabo mensageiro de aço sustenta o espaçador ou separador polimérico onde estão os três condutores cobertos com material isolante [7];

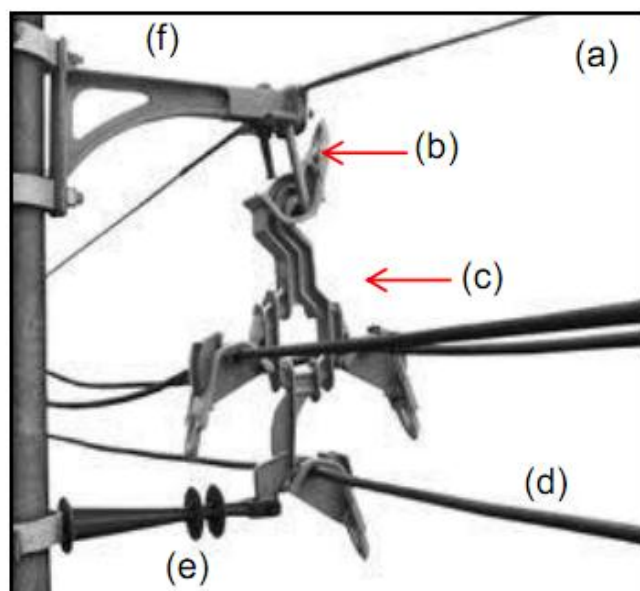


Figura 5: Apresentação dos elementos da rede de distribuição aérea compacta: (a) cabo mensageiro; (b) fixadores de silicone; (c) espaçador polimérico; (d) cabos cobertos; (e) braço antibalanço e (f) braço suporte [8,9].

Fonte: BRASIL, PLP; RICHART, F. S.

A Rede Protegida desenvolvida em 1951 nos Estados Unidos pela empresa Hendrix W&C com o intuito de se obter uma compactação similar à rede subterrânea com possibilidade de emprego de até quatro circuitos em uma única posteação conferindo ainda mais confiabilidade; é considerada economicamente viável em regiões com arborização densa e ruas estreitas [7,8,10].

Algumas vantagens em sua utilização são a diminuição nos custos com manutenções preventivas e corretivas, redução no número de interrupções (o que impacta diretamente nos índices DEC e FEC; índices estes que serão discutidos adiante), a considerável diminuição na área de poda de árvores (conforme Figura 6) [8,11], e as possibilidades de utilização de sistemas de construção e manutenção similares aos da rede aérea convencional e de utilização conjunta de sistemas de comunicação de dados e voz e TV a cabo por meio de fibras óticas incorporadas no interior do cabo mensageiro [12]. Uma de suas limitações trata-se de quando utilizada em regiões com elevada poluição, principalmente nas orlas,

frequentemente ocorre degradação dos acessórios poliméricos, sinais de corona e rompimento dos cabos [13].

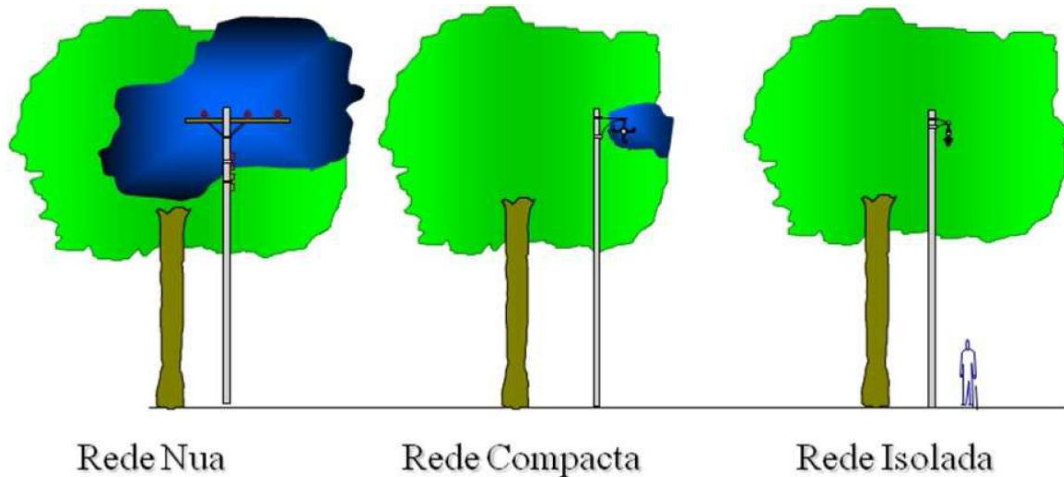


Figura 6: Comparativo de área de poda para as redes de distribuição de energia nua ou convencional, compacta e isolada [6].
Fonte: CELESC.

Durante operação os elementos que compõem a rede protegida estão sujeitos a múltiplos estresses, entre eles i) o estresse mecânico, como a vibração ou torção dos cabos; ii) o estresse elétrico através da concentração localizada do campo elétrico; iii) o estresse térmico devido à variação de temperatura ambiente e também de operação; e iv) o estresse ambiental, onde agem as características climáticas de cada região [10].

Com o intuito de minimizar as falhas no fornecimento de energia elétrica e devido ao intenso monitoramento, por parte da ANEEL, dos índices DEC e FEC que dizem respeito ao número de horas que as unidades consumidoras ficaram sem energia elétrica por um período específico e quantas vezes as unidades consumidoras registraram interrupções [14], respectivamente, as concessionárias de energia buscam equalizar seu sistema de operação. Uma das formas encontradas são os constantes investimentos na melhoria dos itens que compõem as redes de distribuição, como por exemplo os isoladores, espaçadores e cabos elétricos.

3.1.1 Acessórios das Redes Elétricas Compactas ou Protegidas

Por conta das atraentes propriedades elétricas e químicas, como por exemplo, resistência ao ataque a solventes e produtos químicos e baixa permissividade e alta rigidez dielétrica, os polímeros têm sido amplamente utilizados para confecção dos acessórios empregados nas redes elétricas. A seguir são exemplificados alguns dos principais itens [10,15].

a) isolador polimérico: o tipo pino (Figura 7 (a)) é composto por material isolante (HDPE) e o tipo bastão (Figura 7 (b)), também conhecido como isolador de ancoragem, tem o corpo composto por resina com reforço de fibra de vidro. A função destes é sustentar e fixar os cabos condutores.



Figura 7: Imagens dos isoladores (a) tipo pino e (b) tipo bastão [10].
Fonte: Segatto, A. G.

b) espaçador polimérico (Figura 8 (a)): item com formato losangular cuja função é a sustentação dos condutores ao longo do vão, evitando que toquem o chão em caso de rompimentos, costumeiramente formulado de HDPE.

c) separador polimérico (Figura 8 (b)): tem a finalidade de separar os cabos condutores.

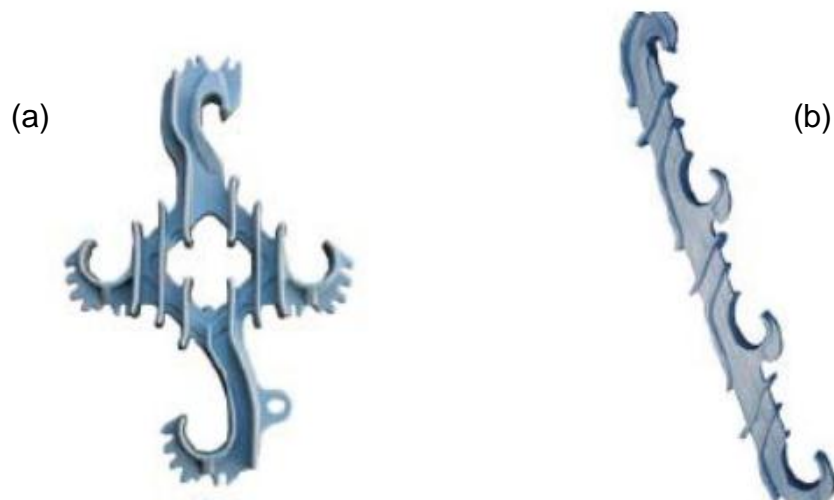


Figura 8: Imagens de (a) espaçador losangular e (b) separador vertical [10].
Fonte: Segatto, A. G.

Ambos os isoladores, espaçador e separador devem apresentar resistência ao trilhamento elétrico e à ação das intempéries.

d) cabo coberto (Figura 9): cabo que possui uma ou mais coberturas de material polimérico e justamente esta cobertura permite uma maior proximidade entre os cabos sem causar danos à rede.



Figura 9: Imagem com modelo de cabo coberto [15].
Fonte: Pinheiro, W.

3.2 AGRESSIVIDADE AMBIENTAL

De acordo com Alberti *et. al.* “A corrosão atmosférica é, basicamente, controlada pela deposição de poluentes sobre o material exposto. O processo de deposição é determinado pela concentração do poluente e a velocidade da deposição” [16].

Estudos corroboraram para a conclusão da inviabilidade de utilização de cabos protegidos próximos da orla marítima, pois um determinado cabo protegido

colocado a 100 metros da orla apresentou problemas como trilhamento, erosão e intensa deposição de sal [16].

Os níveis de agressividade ambiental são classificados conforme as características ambientais de cada região. A seguir seguem as definições destes níveis [17].

a) regiões com nível de poluição leve: locais onde não existem indústrias, mas poucas casas com sistema de calefação instalado; áreas com poucas residências e indústrias com ocorrência de ventos frequentes e/ou chuvas; áreas montanhosas e/ou com atividade agrícola. Todas estas áreas devem estar posicionadas entre 10 e 20 km da costa e não devem estar expostas a ventos que sopram diretamente do mar.

b) regiões com nível de poluição médio: locais onde existem indústrias que não emitem fumaça poluente e/ou com quantidade mediana de casas com sistema de calefação instalado; áreas com alta densidade de casas e/ou indústrias com ocorrência de ventos frequentes e/ou chuvas; locais com exposição a ventos vindos do mar, porém com distância de alguns quilômetros da costa.

c) regiões com nível de poluição pesado: locais com grande quantidade de indústrias e subúrbios de grandes cidades com muitos sistemas de calefação instalados produzindo poluição; locais próximos ao mar e expostos a ventos relativamente fortes vindos do mar.

d) regiões com nível de poluição muito pesado: em geral são áreas não muito extensas onde podem ocorrer depósitos de poluentes condutivos e fumaça industrial formando depósitos condutivos de certa espessura; locais próximos à costa com exposição à maresia ou a ventos muito fortes e poluentes oriundos do mar; áreas desérticas, com longos períodos de estiagem e ventos fortes que carregam sal e areia e ocorrência de condensação regular.

3.3 POLÍMEROS

A palavra polímero tem origem grega onde *poli* quer dizer “muitos” e *mero* significa “parte” ou “unidade”. Pode ter origem natural ou sintética e apresentam massa molar em torno de 10^4 a 10^6 g.mol⁻¹. Os monômeros são as substâncias que dão origem aos polímeros, através da reação química chamada polimerização, e os meros são as unidades repetitivas da cadeia. Os polímeros podem ser classificados quanto à cadeia polimérica onde o polímero é considerado linear quando os meros ligam-se continuamente; é considerado reticulado ou com ligações cruzadas quando os meros ligam-se formando uma rede o polímero; e definido como ramificado ou não linear quando possui ramificações laterais [18,19,20,21].

Dependendo do tipo de reação de polimerização, os polímeros podem ser classificados como polímero de condensação ou de adição. Outra classificação diz respeito à quantidade de monômeros utilizada na formação da cadeia polimérica, nos homopolímeros apenas um tipo de monômero ou unidade repetitiva é utilizado na polimerização, enquanto que na copolimerização dois ou mais monômeros podem ser polimerizados concomitantemente [19]. Ainda, os materiais poliméricos podem ser classificados como plásticos, fibras, borrachas e resinas, e os plásticos subdividem-se em termoplásticos (com a elevação de temperatura eles amolecem podendo ser moldados e resfriados consecutivas vezes) e termorrígidos (após reação tomam forma definitiva que impossibilita nova conformação) [20]. Dependendo da morfologia os polímeros podem ser amorfos ou semicristalinos, e a cristalinidade é um fator importante, pois esta é responsável por controlar as propriedades finais de um polímero cristalino [22].

Polímeros produzidos a partir de olefinas (monômeros hidrocarbonetos com ligações insaturadas reativas) são denominados poliolefinas [19,23], nesta classe de polímeros encontram-se os polietilenos e polipropilenos.

3.3.1 Polietileno (PE)

O polietileno tem considerável importância para o setor elétrico devido as suas excelentes propriedades dielétricas. Seu emprego está na confecção de isoladores, espaçadores, coberturas de cabos isolantes utilizados nas redes de transmissão e distribuição de energia elétrica [11].

De acordo com Coutinho *et. al.* “Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina” [24]. Em presença de ar, principalmente comprimido, pode vir a oxidar [18].

A temperatura de início de decomposição do PE é 340°C e a temperatura de autoignição é 350°C [25]. Possui baixo grau de absorção de água (na faixa de 0,01%) tornando-se uma ótima opção para o isolamento de fios e cabos, pois restringe a penetração de poluentes e demais substâncias que poderiam alterar tais características de isolamento, entretanto, sua maior aplicação dá-se na forma de filmes, principalmente embalagens de alimentos por ser inodoro, insípido e inerte biológica e quimicamente [20].

Com alterações nas condições de reação e do sistema catalítico podem ser obtidos os seguintes tipos de polietileno: polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE), polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE), polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE) e polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) [24].

Um polietileno com ramificações, com elevado peso molecular, confere maior resistência ao material. Já um polietileno linear, com menor peso molecular, facilita a processabilidade do material [26].

Na sequência são descritas características dos tipos de polietileno utilizados neste trabalho.

3.3.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE)

O PEAD é praticamente linear, por possuir pouquíssimas ramificações [27,26], apresenta ponto de fusão em torno de 140°C [18], é obtido com catalisadores Ziegler-Natta [20] e apresenta aproximadamente 80% de cristalinidade [28].

Possui resistividade dielétrica entre 45 e 55 kV.mm⁻¹, constante dielétrica à 1 MHz de 2,2 a 2,4. Quanto às propriedades mecânicas, a resistência à tração está na faixa de 25 a 45 MPa, já a porcentagem de alongamento no ponto de escoamento está entre 5 a 8 e 10 a 12 e no ponto de ruptura entre 50 e 900 e 50 e 1200, para o PEAD altamente linear (obtido por catalisador suportado em alumina constituído de óxido de cromo ativado por uma base) e para o PEAD com baixo grau de ramificação (obtido por catalisador Ziegler-Natta) respectivamente [24].

3.3.1.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE)

O PELBD é um copolímero com uma ou diversas α -olefinas (como por exemplo, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno) [26] obtido a baixas pressões e com temperaturas entre 100 e 250°C [20], possui uma menor quantidade de ramificações quando comparado ao PEBD [27] e seu ponto de fusão encontra-se na faixa de 125°C [18]. Pode ser empregado em 20% das aplicações dos produtos comumente confeccionados com HDPE [20]. Trata-se de um copolímero aleatório de etileno que por apresentar certa ordenação com ramificações de cadeias curtas e comprimento constante, possui propriedades características como, por exemplo, alta cristalinidade e alto ponto de fusão [21,29]. Apresenta aproximadamente 50% de cristalinidade [28].

3.3.1.3 Polietileno Bimodal

Um polímero bimodal é obtido comercialmente pelo processo de polimerização de duas fases e apresenta propriedades gerais/globais mais atraentes, quando comparado ao PE unimodal, o que indicaria uma necessidade de menor quantidade do material [26], a Figura 10 apresenta de maneira simplificada o esquema de polimerização do polietileno bimodal. Este também pode ser obtido utilizando-se catalisadores Ziegler-Natta avançados ou por meio de fusão de misturas em laboratório [30,31].

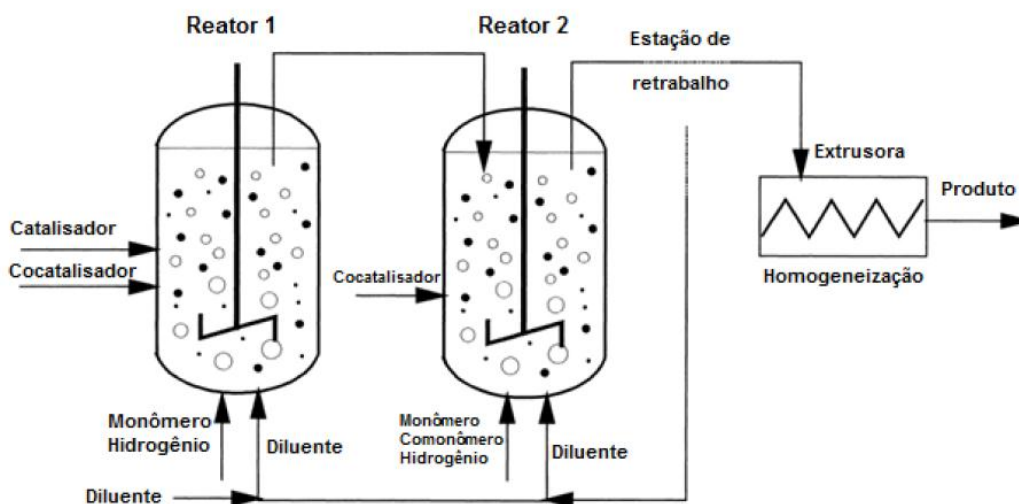


Figura 10: Apresentação simplificada do esquema de polimerização do polietileno bimodal.
Fonte: Alt, F. P.

De acordo com Yamane “Nos polietilenos chamados bimodais, cada partícula de polímero tem duas porções de massas molares distintas, com valores próximos e que se repetem dentro de suas distribuições” [32]. O uso do polietileno bimodal confere aos materiais maior rigidez e dureza, além de melhor resistência a fissuras por tensão sob ação ambiental e ao impacto quanto comparado as resinas unimodais [32].

3.3.2 Blendas Poliméricas

De acordo com De Paoli “Segundo a IUPAC uma blenda polimérica é “uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros”” [27]. Entre os mais utilizados processos de obtenção das blendas estão a mistura de materiais poliméricos fluidos a quente e a dissolução destes em um único solvente que ao final é evaporado [27].

A produção de blendas ocorre pela combinação de dois ou mais polímeros, cujo composto resultante possui propriedades melhoradas quando comparadas aos originais. Existem blendas miscíveis e imiscíveis.

As blendas miscíveis são formadas por pares poliméricos que formam soluções sólidas homogêneas, devido aos seus fatores termodinâmicos. As blendas imiscíveis, que são a maioria das blendas formadas, quando necessário passam por modificações ou incorporação de aditivos compatibilizantes para melhorar a interação química entre os componentes iniciais e geram blendas compatíveis tendo propriedades úteis [27]. Sendo as blendas incompatíveis as que não apresentam propriedades úteis [19].

A miscibilidade dos homopolímeros que constituem a blenda atuará diretamente sobre as propriedades da mesma. Por exemplo, em blendas completamente imiscíveis pode-se observar a temperatura de transição vítrea (T_g) de cada componente, já para blendas completamente imiscíveis a T_g encontra-se em valor intermediário ao dos componentes individuais [19].

Quando um dos componentes da blenda encontra-se na superfície ou em elevada quantidade, acaba por proteger os demais componentes [33].

Os resultados de análises termodinâmico mecânicas indicaram que blendas poliméricas compostas por HDPE/LLDPE apresentam necessidade de maior temperatura para ocorrer a transição α (relacionada à espessura lamelar) e mais energia para relaxar as regiões cristalinas quando comparadas a blendas de HDPE/LDPE, devido ao fato de que o LLDPE possui menos ramificações do que o LDPE, sendo 30 e 58 ramificações respectivamente [34].

Estudos realizados com blendas de polietileno/poli(etileno-co-1-octeno) com distribuições de peso molecular bimodal e ramificações de cadeias curtas bimodais, indicaram que a rigidez do material diminuiu com aumento da fração de copolímero com alto peso molecular [35] e com a adição de material de baixo peso molecular ocorre a redução da viscosidade dos polímeros com alto peso molecular [36].

3.4 DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Degradação – qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Como “qualidade de interesse” entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza, etc [27].

De acordo com Rabello “o termo degradação pode ser definido como uma série de reações químicas envolvendo também ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula” [25].

Na sequência serão descritos alguns processos degradativos que podem ocorrer com os acessórios da rede de distribuição de energia durante operação.

a) Degradação térmica: este tipo de degradação ocorre sem a presença de oxigênio e causa ruptura das ligações químicas pelo efeito da temperatura. Para o polietileno a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de decomposição térmica (T_d) são 137°C e 400°C, respectivamente [25].

... em polímeros lineares, compostos de unidades repetitivas idênticas com a mesma energia de ligação, as quebras de ligação ocorrerão, mesmo a temperatura ambiente, com uma distribuição estatística ao longo da cadeia e em todas as macromoléculas do sistema [27].

Polímeros que apresentem pontos fracos, como por exemplo, defeitos de polimerização e presença de contaminantes, ou ligações fracas tem acelerado seu processo de degradação pela ocorrência de interação construtiva [27]. Um estudo indicou que um determinado PE não apresentou alterações relevantes após um período de 8 meses de exposição em ambiente externo [33].

De acordo com De Paoli “define-se a temperatura máxima de uso (T_u), como sendo aquela em que ocorre uma perda de, no máximo, 10% na propriedade de interesse quando o material é exposto a esta temperatura por 8 a 12 meses” [27]. Segundo Schnabel, para o PE a temperatura típica de utilização é 90°C [27].

b) Degradação oxidativa: as reações de oxidação são o principal fator de envelhecimento dos polímeros empregados nas redes aéreas compactas [7]. Este tipo de degradação é muito comum durante o processamento ou uso em temperaturas elevadas, tem início nos processos térmicos e acontece devido à presença de oxigênio atmosférico ou outros oxidantes [25].

c) Degradação foto-oxidativa e fotoquímica: aproximadamente 5% da radiação solar corresponde à radiação ultravioleta, cujo comprimento de onda encontra-se na faixa de 100 a 400 nm, e esta é um dos principais agentes degradativos de polímeros. Apesar da alta sensibilidade do PE à fotodegradação, este só absorve radiação UV com comprimento de onda inferior a 250 nm. Tal sensibilidade pode ser explicada devido à presença de grupos cromóforos, como por exemplo, hidroperóxidos e carbonilas ou ainda, a presença de certos aditivos, que atuariam como iniciadores da fotodegradação [25].

Em situações de quase ausência de incidência luminosa e temperatura ambiente, os materiais poliméricos mantêm a vida útil por um longo período. Entretanto, costumeiramente estes materiais são utilizados em ambiente com alta incidência luminosa e temperaturas variáveis. Desta forma, a incidência de radiação solar aumenta a taxa de oxidação dos polímeros podendo ainda ser agravada pela existência de outros poluentes, como óxidos e nitrogênio, e a variação de temperatura [37].

A luz solar que atinge a superfície terrestre possui comprimentos de onda que passam pelo infravermelho, espectro visível, ao ultravioleta, tendo sido filtrada pela camada de ozônio, umidade do ar e gases dissolvidos. Quanto à iluminação

artificial, as lâmpadas à filamento não emitem luz na região do ultravioleta e portanto são consideradas inofensivas para os polímeros. Já as lâmpadas fluorescentes deveriam emitir luz somente na região do visível, entretanto, um estudo apontou emissões bem pronunciadas em 314 e 366 nm [27].

Os grupos cromóforos são responsáveis pela absorção de luz pelo polímero. Estes podem ser intrínsecos (quando em sua estrutura existem grupos químicos que ao absorverem luz passam por transições eletrônicas) ou extrínsecos (tratam-se de defeitos na cadeia polimérica ou contaminantes) e os mais comuns são as ligações duplas conjugadas C=C, os anéis aromáticos (C₆H₅) e a ligação C=O [27].

Para as reações de Norrish, exemplificadas na Figura 11, tipo I os radicais livres formados propiciarão reações oxidativas em cadeia, na presença de oxigênio, ou formarão reticulação, na ausência de oxigênio. Para as reações de Norrish tipo II as duplas ligações C=C formadas nas extremidades das cadeias favorecerão a reação oxidativa ou a cisão-β. Em ambos os casos nota-se a presença da carbonila (C=O) na macromolécula que, pela absorção de luz nos comprimentos da radiação solar, torna o polímero fotoquimicamente instável [27].

Estudos anteriores demonstraram que, em um ensaio de intemperismo artificial *Weather-Ometer* com 2000 horas de duração, um determinado PE apresentou uma degradação mais rápida nas últimas 1000 horas de ensaio [33].

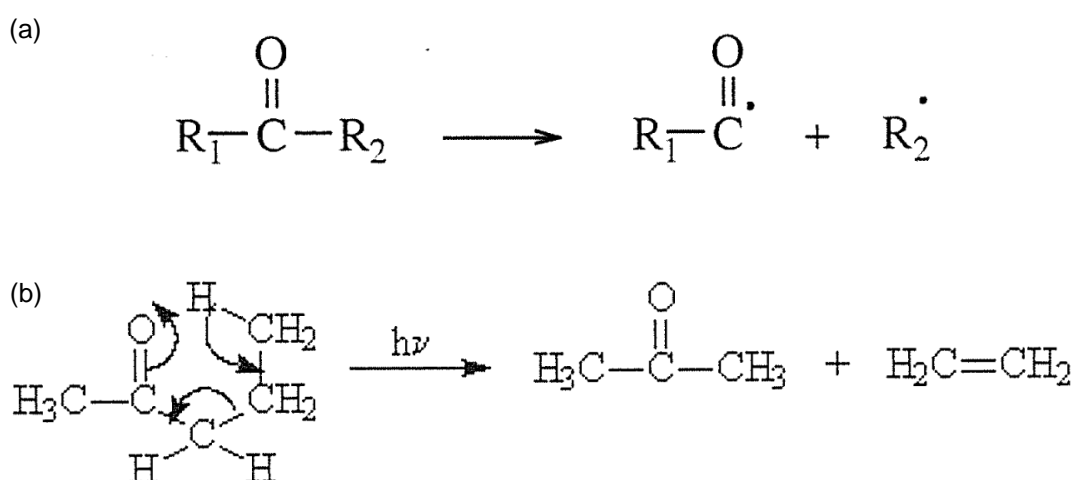


Figura 11: Ilustração com exemplos de reações fotoquímicas Norrish tipo I (a) e tipo II (b).

Fonte: Wypych, G.

Uma consideração acerca da degradação fotoquímica diz respeito à limitação de ocorrência na superfície em polímeros opacos e com considerável espessura. Determinado estudo foi realizado para acompanhar a penetração da fotodegradação em filmes transparentes de 100 μm de PEBD. Como resultado observou-se que inicialmente a quantidade de produtos oxidativos era maior em regiões mais profundas do polímero para só então a concentração destes produtos aumentar na superfície do polímero [27].

3.4.1 Trilhamento Elétrico

O trilhamento elétrico é um dos principais fenômenos que ocorre com os acessórios da rede de distribuição protegida instalada em regiões com elevado índice de agressividade ambiental. É definido como o processo que produz caminhos condutores como um resultado da ação de descargas elétricas na superfície isolante do material ou próximo desta e tais caminhos indicam a deterioração do material [1,2,3]. Estes caminhos são formados devido à degradação do polímero por oxidação ou queima.

Os polímeros empregados nas redes aéreas protegidas apresentam alto valor de resistividade superficial restringindo a circulação das correntes superficiais que causam o fenômeno de trilhamento elétrico. Porém fatores ambientais, como por exemplo, alta umidade, contaminação industrial e salinidade reduzem a resistividade superficial colaborando para a ocorrência de trilhamento elétrico devido à sequência: circulação de correntes superficiais, que causam evaporação não uniforme, com consequente heterogeneidade de campo elétrico provocando carbonização do material por descargas elétricas formando as trilhas elétricas [38].

A maior ocorrência do trilhamento elétrico é nos pontos de contato com galhos de árvores e amarração dos cabos. O polietileno puro apresenta boa resistência ao trilhamento elétrico, porém com o acréscimo de aditivos como o negro de fumo, que é um bloqueador da radiação UV, esta resistência decai significativamente por conta da alteração da característica isolante do material [39].

Alguns fatores podem reduzir a ocorrência do trilhamento elétrico como, por exemplo, a utilização de acessórios com menor rugosidade e defeitos de processamento, que inibiriam a aderência de poluente, além da substituição dos espaçados de 15 kV pelos de 35 kV, sendo que para este último é necessária melhor avaliação em estudos seguintes [16,40].

3.5 ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS

Apesar das atraentes características dos materiais poliméricos para aplicação no setor elétrico, em virtude das intensas solicitações durante operação há necessidade de incorporação de aditivos que prolonguem ou forneçam o efeito de tais propriedades. Estes aditivos que atuam diretamente na vida útil do produto são conhecidos como estabilizadores.

De acordo com De Paoli “Estabilização – operação que inibe o processo específico de degradação. Também depende do uso específico do artefato feito com um material polimérico” [27]. Um estabilizador não tem a função de estabilizar as propriedades do material e sim de alterar ou inibir as ações degradativas [33].

Uma etapa de grande importância no processamento de uma formulação é a eficaz dispersão dos aditivos, pois caso este fique aglomerado pode ocasionar degradação precoce do material. Tal incorporação pode ser realizada pelo fabricante do polímero, fabricante dos compostos ou pelo transformador [25].

Segundo Manrich (2005) “dispersar significa desaglomerar estruturas de partículas que podem formar uma fase na matriz polimérica e terem baixa interação com esta, e, principalmente, terem baixa capacidade de transmissão de tensões através destes aglomerados” [18]. Para garantir uma boa estabilização do aditivo o coeficiente de difusão do mesmo deve ser moderado, pois se este for muito alto o aditivo migrará para a superfície muito rapidamente podendo ser eliminado por lixiviação antes de atuar sobre o material, e se este for muito baixo o aditivo não migrará para as regiões do material mais expostas às intempéries [27].

Na sequência são descritos alguns dos tipos de aditivos existentes, e que foram utilizados neste trabalho.

3.5.1 Antioxidantes primários e secundários

Os antioxidantes são adicionados ao polímero, pois tem a capacidade de inibir ou retardar o processo oxidativo. Existem dois grupos: os antioxidantes primários (que reagem com os radicais livres R^\bullet e ROO^\bullet interrompendo o ciclo de degradação) e os antioxidantes secundários (aqueles que decompõem os hidroperóxidos e previnem as ramificações de cadeias provenientes de reações fotoquímicas) [25,33].

Estudos com α -tocoferóis, muito utilizado como vitamina E, indicam que a alta concentração deste apresenta menor eficácia e redução na resistência à tração [33].

3.5.2 Fotoestabilizantes

No início da década de 1960 foram desenvolvidas as primeiras aminas espacialmente impedidas (HALS – *hindered amines light stabilizers*) com a promessa de aumentar a eficiência dos estabilizadores atuando como foto antioxidantes [41]. Existem ainda, os fotoestabilizantes do tipo absorvedores de UV e os bloqueadores de UV.

Os aditivos tipo absorvedores de UV absorvem a radiação na faixa do ultravioleta para que o polímero não o faça, sua função é limitar a ação da radiação incidente sobre o material. Um ponto interessante é a possibilidade de misturar absorvedores para ampliar a faixa de absorção [25,33]. Os absorvedores que apresentam maior sucesso em seu uso são os que contêm benzofenonas e benzotriazóis. Os que contêm cianoacrilato são utilizados em plásticos e materiais com sensibilidade de cor. Já a combinação de bezilideno malonato com HALS gera um estabilizador que age como absorvedor de UV e na captura de radicais [33].

Os bloqueadores de radiação ultravioleta agem na superfície do material absorvendo ou refletindo a radiação UV. Assim a degradação limita-se a camada superficial não alterando o interior do material e impactando menos nas propriedades mecânicas [25]. O negro de carbono é o melhor composto bloqueador UV e fornece proteção por longo tempo, principalmente quando utilizado na faixa de 15 a 25 nm de tamanho de partícula e em concentrações entre 2 e 4%. Entretanto, como todo pigmento inorgânico, deve ser utilizado com cuidado, pois contém substâncias que podem catalisar os processos de degradação em polímeros [33].

A presença de dióxido de titânio (TiO_2) reduz a formação dos grupos carbonila, porém não impede a degradação em camadas mais superficiais do polímero. A redução da taxa de penetração de luz com a inserção deste dá-se devido ao fato de que pequenos radicais podem migrar e causar degradação secundária e também porque a fotodegradação pode ser causada pela radiação fora da faixa de atuação do pigmento [33].

3.5.3 Retardantes de chama

Resistência ao fogo, retardamento de chama ou características auto-extinguíveis podem ser definidas como uma baixa velocidade de queima quando em contato com a fonte de calor e a rápida supressão de chama quando esta fonte é removida. Polímeros que apresentam estas características são chamados de intrinsecamente auto-extinguíveis [25].

Os polímeros são inflamáveis em pequena ou grande escala, pois liberam substâncias que atuam como combustíveis em contato com o fogo [25]. Para garantir uma boa performance a barreira de proteção gerada pelo retardante de chama, deve ser uniforme e ter boa resistência física além de se manter inalterada durante o período de queima [42].

Os aditivos denominados AZONOR (bis(1-alcoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)-diazina) apresentaram considerável eficácia como retardantes de chama sendo ligeiramente superiores aos aditivos retardantes de chama e estabilizadores de UV à base de aminas impedidas N-alcoxi, principalmente os que contém um grupo alquilo curto (metilo, etilo ou propilo) ligado a uma porção de nitróxido. Quando utilizados

sozinhos foram capazes de prevenir o gotejamento em chamas (de acordo com o ensaio de inflamabilidade da norma UL 94 [43]). Estes apresentaram ainda efeito sinérgico quando adicionados com retardadores bromados e a alumina tri-hidratada no processamento de composições de polipropileno [44]. Entretanto, tais aditivos ainda encontram-se em fase de desenvolvimento devido às particularidades de seu processo de síntese.

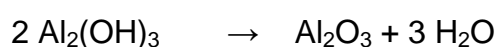
A adição de SiO₂ e negro de carbono na forma de nanopartícula em matriz de LLDPE, com intuito de melhorar a estabilidade térmica e a retardância à chama, promoveu uma camada carbonizada contínua e densa que retorna a energia gerada na queima para dentro do material e previne a difusão de oxigênio para dentro da matriz e a liberação de produtos voláteis. Ainda, houve um aumento na temperatura de perda máxima para 92°C e o valor do pico de liberação de calor foi reduzido para 80,7%, em virtude da formação de uma estrutura de rede percolada na matriz e pela oxidação acelerada da reação de reticulação do LLDPE ou de outros radicais dos aditivos citados. Corroborando para a eficiente dispersão dos aditivos, notou-se uma elevação nos valores das propriedades mecânicas dos materiais quando comparados ao LLDPE puro [45].

Os aditivos retardantes de chama organohalogenados são os mais utilizados e atuam na fase sólida, dentre eles estão os aromáticos bromados que possuem baixo custo de processamento e conferem boa efetividade [46].

Na sequência segue uma divisão dos tipos de retardantes de chama.

a) inorgânicos: os principais tipos são a alumina tri-hidratada (ATH), que corresponde a 44,4% dos aditivos retardante de chama utilizados, o hidróxido de magnésio e o trióxido de antimônio [25]. Os dois primeiros apresentam modo de ação quase exclusivamente físico [47].

Com temperaturas entre 250-300°C o hidróxido de alumínio (nomenclatura correta para a ATH) passa pela seguinte decomposição endotérmica [25]:



Os fatores que tornam a ATH um bom aditivo antichama são: a capacidade de absorver 1,17 J/kg pela decomposição acima, a diluição dos gases combustíveis

da chama pela liberação de 35% de água e a formação de uma camada de Al_2O_3 que dificulta a difusão de oxigênio pela superfície do material [25]. Um estudo de Venkatesulu e Thomas indicou melhora significativa na resistência ao trilhamento elétrico quando utilizada ATH na quantidade de 4% [48].

Possivelmente o principal mecanismo de ação para retandância de chama da ATH seja a absorção de calor e a liberação de vapores d'água para diluição da chama. Outro mecanismo seria o aumento da carbonização devido ao efeito catalítico da alumina anidra, além do isolamento térmico proporcionado pelo calor refletido na superfície, pois a alumina anidra é um pó altamente refratário [47].

Quando são adicionadas altas concentrações de ATH, em torno de 20% massa/massa, em matrizes de PEAD e PP não é observada melhora na propriedade de resistência à chama e sim uma redução significativa nos valores das propriedades mecânicas. Entretanto, utilizando a combinação de Sb_2O_3 e óxido decabromodifenila, em baixas concentrações em ambas as matrizes poliméricas, estes aditivos apresentam um efeito sinérgico que possibilita obtenção de resultados satisfatórios no ensaio de inflamabilidade da norma UL 94 [49].

A sinergia do trióxido de antimônio (Sb_2O_3) com os retardantes de chama halogenados ocorre por conta da facilidade de manter os átomos halogenados na fase gasosa e prolongar a permanência dos halogenados na zona de queima até que os radicais em chama sejam eliminados. As reações entre estes afetarão a resistência à chama dos polímeros tendo em vista que, por exemplo, na presença de talco ou cátions metálicos haverá formação de halogenetos de metais estáveis que não disponibilizarão nem o halogênio nem o antimônio para a zona de vapor [47].

b) orgânicos não reativos: tratam-se de compostos orgânicos que não se encontram ligados a cadeia principal quimicamente. Existem dois tipos: os halogenados (clorados e bromados) e os compostos contendo fósforo [25].

Os aditivos halogenados agem bloqueando os radicais livres formados durante a decomposição do polímero, pela liberação de halogênios na forma de radicais ou de haletos, e contribuindo para redução da temperatura do material. São eficientes mesmo quando utilizados em pequena quantidade, porém geram efeitos corrosivos nos equipamentos de processamento [25,47].

Os compostos clorados tem menor custo quando comparados aos bromados, porém sua limitação de processamento é para temperaturas até 200°C. Os aditivos bromados tem o dobro de eficiência se comparados aos clorados, por isso podem ser utilizados em menor quantidade causando menor interferência nas propriedades mecânicas [25]. Com adição de 5% de aditivos bromados em matriz de poliestireno, já é obtida classificação V-0 para o ensaio de flamabilidade de acordo com a norma UL-94 [43]. Trabalhando-se com quantidade de 3% a classificação obtida é V-1 [46]. Os aditivos bromados são capazes de apresentar boa resistência à tração e impacto e são muito utilizados em polímeros de engenharia, sendo os alifáticos mais eficientes que os aromáticos, além deste último comumente apresentar baixa resistência à luz ultravioleta [47].

Aditivos retardantes de chama orgânicos fluorados são geralmente mais estáveis enquanto que os orgânicos iodados apresentam estabilidade térmica muito baixa e não podem ser processados com diversos polímeros comerciais [47].

Os aditivos contendo fósforo não possuem mecanismo de ação bem compreendido, porém supõe-se que o ácido fosfórico obtido por decomposição reaja com o polímero e libere água e gases não inflamáveis além formar uma camada protetora na superfície do polímero [25].

c) orgânicos reativos: mesmos compostos dos aditivos orgânicos não reativos, porém encontram-se ligados a cadeia principal, possuindo semelhante mecanismo de ação. Tem custo elevado, entretanto, não ocorrem problemas de migração [25].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Levando-se como base estudos anteriores [9,11,50] foram selecionados polímeros e aditivos para o desenvolvimento deste trabalho, a Tabela 1 apresenta estes materiais.

Tabela 1: Materiais selecionados para este estudo.

Material	Nome Comercial	Marca
Resina PEAD bimodal	PEAD Bimodal CONTINUUM™ DMDA-1250 NT 7	Dow
Antioxidante primário fenólico	Irganox® 1010F	Basf
Aditivo retardante de chama fotoestabilizador	Flamestab® NOR 116FF	Basf
ATH	Alumina Tri-hidratada Hydral® 710	Almatis
Trióxido de Antimônio	Trióxido de Antimônio	Colorfix
Aditivo fotoestabilizante	Tinuvin® 791FB	Basf
Resina PEAD	PEAD HC7260LS-L	Braskem
Resina PEBDL	PEBDL LL318	Braskem
Dióxido de titânio	TiO ₂ código 5872/E2	Colorfix
Negro de carbono	Negro de Carbono Mogul® L	Cabot

Fonte: A autora (2015).

Optou-se pelo uso de resina PEAD bimodal devido às características de facilidade de processamento (vinda das frações de baixa massa molar) e propriedades mecânicas melhoradas (proveniente das frações de alta massa molar).

O Irganox® 1010F tem a função de evitar a degradação durante o processamento, e por ser um antioxidante térmico também tem a função de antioxidante após o processamento.

O Flamestab® NOR 116FF é um aditivo sem halogênio indicado melhorar a resistência à propagação de chama e atuar também com protetor da radiação solar. E neste estudo será visualizada sua atuação e/ou interferência na propriedade de resistência ao trilhamento elétrico. Em sua estrutura este aditivo apresenta grupos

nitrogenados, mas não na forma de sal da amônia e sim na forma de aminas espacialmente impedidas, princípio dos HALS.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação das composições em extrusora

O preparo das composições listadas na Tabela 2 foi realizado em extrusora dupla rosca co-rotante, denominada neste trabalho como extrusora 1, do fabricante NZ Philpolymer, modelo SJSL20 (Figura 12), cujo diâmetro das roscas é 20 mm e a razão comprimento/diâmetro (conhecida como L/D) é 40:1, localizada nos Institutos Lactec. A velocidade das roscas foi de 250 rotações por minuto (rpm) e temperatura de 190°C para as formulações 1 à 5. Para a formulação 6 foi realizado um perfil de temperatura de 165 à 185°C com velocidade das roscas de 125 rpm.

Tabela 2: Composições preparadas em extrusora 1 (em porcentagem em massa).

Material	Form 1a	Form 2a	Form 3a	Form 4a	Form 5a	Form 6a
Resina PEAD bimodal	99,5	99,0	98,5	98,0	98,5	99,3
Antioxidante primário fenólico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2
Aditivo retardante de chama fotoestabilizador	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ATH	-	-	0,5	1,0	-	-
Trióxido de Antimônio	-	-	-	-	0,5	-

Fonte: A autora (2015).

As extrusoras que possuem rosca única são empregadas para mistura, homogeneização e transporte de polímeros e são muito comuns, pois geram produtos homogêneos e com custo reduzido, porém os equipamentos que possuem rosca dupla geram menor cisalhamento se comparados aos de rosca única [18].



Figura 12: Modelo de extrusora 1 utilizada.
Fonte: NZ Philpolymer.

Em outra extrusora dupla rosca da marca Twin Skin, modelo EME (Figura 13), denominada extrusora 2, com roscas com 22 mm de diâmetro e razão L/D de 54:1 localizada na Unisociesc de Curitiba, foram preparadas três composições que estão apresentadas na Tabela 3. As condições deste processamento foram: velocidade das roscas de 250 rpm e temperatura de 190°C.

Tabela 3: Composições preparadas em extrusora 2 (em porcentagem em massa).

Material	Formulação 1c	Formulação 2c	Formulação 3c
Resina PEAD bimodal	99,2	98,9	98,895
Antioxidante primário fenólico	0,3	0,3	0,3
Aditivo retardante de chama fotoestabilizador	0,5	0,5	0,5
Aditivo fotoestabilizante	-	0,3	-
Dióxido de titânio	-	-	0,3
Negro de carbono	-	-	0,005

Fonte: A autora (2015).



Figura 13: Modelo de extrusora 2 utilizada.
Fonte: Shanghai GMT Machinery Co.

4.2.2 Preparação das composições em homogeneizador intensivo de laboratório

Para preparo das blends poliméricas foi utilizada a técnica de mistura mecânica, método onde a mistura ocorre através do aquecimento por cisalhamento do material, com auxílio de um homogeneizador intensivo de laboratório marca MH Equipamentos, modelo Draiz MH100 (Figura 14), por 40 segundos a 1800 rpm seguido de 3 segundos após aumento da rotação para 3600 rpm, localizado nos Institutos Lactec, onde em cada batelada processada foram obtidos aproximadamente 100g de material. A Tabela 4 indica as composições preparadas.



Figura 14: Modelo de homogeneizador intensivo de laboratório utilizado.
Fonte: MH Equipamentos.

Tabela 4: Composições preparadas em homogeneizador intensivo (em porcentagem em massa).

Material	Formulação 1b	Formulação 2b	Formulação 3b	Formulação 4b
Resina PEAD	70	70	70	70
Resina PEBDL	30	30	30	30
Antioxidante primário fenólico	0,3	0,3	0,3	0,3
Aditivo retardante de chama fotoestabilizador	0,5	0,5	0,5	0,5
Aditivo fotoestabilizante	-	0,3	-	-
Dióxido de titânio	-	-	0,3	-
Negro de carbono	-	-	0,005	-
ATH	-	-	-	0,5

Fonte: A autora (2015).

4.2.3 Obtenção dos corpos de prova para os ensaios de caracterização

Pela técnica de termoprensagem à temperatura de 165°C foram obtidas as placas e filmes para os ensaios de caracterização.

Para as formulações processadas em extrusora 1 o método seguido foi o de acomodar as misturas em moldes de alumínio recobertos com folhas de acetato e submeter o conjunto a 3 minutos sem pressão, seguido de carga de 2 toneladas por 3 minutos, com aumento para 4 toneladas por 3 minutos, seguido de mais 2 minutos com 6 toneladas.

Para as formulações preparadas no misturador intensivo e na extrusora 2 foi seguido o mesmo método de acomodar as misturas em moldes de alumínio recobertos com folhas de acetato, porém o conjunto foi submetido a cargas de 2 toneladas por 3 minutos, com aumento para 4 toneladas por 2 minutos, seguido de mais 2 minutos com 6 toneladas.

Tais condições foram utilizadas baseando-se em estudos anteriores [9,11,50].

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

A seleção dos ensaios e seus respectivos períodos basearam-se em normas técnicas e especificações do setor elétrico, como por exemplo: NBR 16094 [51], NBR 15956 [52] e E-313.0075 [6], e em técnicas já consolidadas para avaliação de materiais poliméricos.

Todos os ensaios foram realizados utilizando a estrutura dos Institutos Lactec.

4.3.1 Ensaios mecânicos sob tração

O ensaio de resistência à tração na ruptura foi realizado de acordo com a norma ASTM D 638 [53] em seis corpos de prova de cada composição preparada, em formato da gravata com comprimento inicial (L_0) de 10 mm, de onde foram obtidos a média aritmética e o desvio padrão. Utilizou-se equipamento Instron

modelo 4467, com célula de carga de 100 kgf e velocidade de tração de 50 mm.min⁻¹.

Quanto à seleção do formato do corpo de prova, de acordo com Akcelrud “Esse formato diminui a probabilidade de ruptura indesejada perto das garras e favorece a ruptura entre as marcas” [19].

4.3.2 Análise termodinâmico mecânica (DMTA)

As análises de DMTA foram realizadas baseando-se na norma ASTM D 5026 [54] em equipamento Netzsch, modelo 242 no modo de tração, com faixa de temperatura de -155 a 125°C, frequência da força dinâmica de 50 Hz, taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio. Foram utilizados corpos de prova das composições preparadas em homogeneizador intensivo, de 10 mm de comprimento com 0,1 mm de espessura, extraídos dos filmes produzidos.

4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC foi utilizada para verificar a estabilidade de oxidação de diferentes concentrações de aditivos nas composições preparadas em homogeneizador intensivo e em extrusora 2. O ensaio foi realizado seguindo a metodologia descrita nas normas ASTM D 3418 [55] e ASTM E 2009 [56], em equipamento STA Netzsch, modelo 449 F3, com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, na temperatura de 20 a 300°C, em atmosfera oxidante.

4.3.4 Ensaios de envelhecimento

4.3.4.1 Ensaio de resistência ao intemperismo artificial (*Weather-Ometer*)

Os ensaios de intemperismo artificial têm como objetivo submeter a amostra a condições de radiação, temperatura e umidade de maneira acelerada se comparada a exposição natural, promovendo assim as reações de degradação em um menor espaço de tempo.

Este ensaio foi realizado em câmara de intemperismo artificial *Weather-Ometer* (WOM) modelo Ci4000, com lâmpada de arco xenônio de 6500 W resfriada por água, de acordo com a norma ASTM G 155 – ciclo 1 [57]. A Tabela 5 apresenta as condições reproduzidas durante o ensaio.

Tabela 5: Condições operacionais reproduzidas durante a realização do ensaio de resistência ao intemperismo artificial.

Condição	Ciclo de Luz
Irradiância	$0,35 \pm 0,05 \text{ W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{nm})^{-1}$ a 340 nm
Temperatura do Painel Preto	$63 \pm 2^\circ\text{C}$
Ciclo	102 min de luz 18 min de luz + aspersão de água
Sistema de Filtros	Interno e externo de borosilicato

Fonte: Modificado pela autora (2015).

A lâmpada de arco xenônio emite níveis de radiação com maior proximidade do espectro solar e a combinação dos filtros interno e externo de borosilicato simula o posicionamento da amostra em ambiente externo às 12h00min na Flórida, tendo em vista que estes não filtram nenhum comprimento de onda emitido. A etapa de aspersão de água simula a presença de chuva. Ensaios secos realizados em poliuretano não geraram resultados que possibilitasse a correlação desta metodologia com o clima da Flórida [33].

Devido às particularidades climáticas de cada região e a impossibilidade de reproduzir todos os parâmetros aos quais um material é submetido em ambiente externo, não é possível afirmar uma correlação entre o período de exposição acelerada e o intemperismo natural.

O período total de exposição foi de 2000 horas e, com o intuito de acompanhar os efeitos da radiação sobre as composições preparadas em homogeneizador intensivo e extrusora 2, foram efetuadas retiradas intermediárias com 500, 1000 e 1500 horas dos corpos de prova para realização das verificações das propriedades mecânicas.

4.3.4.2 Ensaio de envelhecimento acelerado UVB

Outro ensaio de envelhecimento foi realizado em câmara de radiação ultravioleta QUV marca Q-Panel, modelo Q-UV *spray*, utilizando-se conjunto de lâmpadas UVB-313 nm, de acordo com a norma ASTM G 154 – ciclo 2 [58], a Tabela 6 apresenta as condições operacionais durante o ensaio.

Tabela 6: Condições operacionais reproduzidas durante a realização do ensaio de envelhecimento acelerado UVB.

Condições	
Irradiância	0,71 W.m ⁻² .nm ⁻¹
Ciclo	4 horas de radiação UV à 60°C 4 horas de condensação à 50°C

Fonte: Modificado pela autora (2015).

A radiação UVB, por possuir menor comprimento de onda, tem uma maior energia associada sendo mais agressiva aos materiais.

Este ensaio de envelhecimento foi realizado nas composições preparadas em extrusora 1 e foram utilizados os períodos de 500, 1000, 1500 e 2000 horas com o intuito de acompanhar a degradação do material.

4.3.4.3 Ensaio de envelhecimento em estufa

Foram realizados ensaios de envelhecimento em estufa com circulação e renovação de ar marca Adamo, em temperatura de $120 \pm 3^\circ\text{C}$.

Foram submetidos ao envelhecimento corpos de prova, em formato de gravata, de cada composição de blenda preparada pelos períodos de 07 e 14 dias.

Paralelamente foi realizado o envelhecimento pelo período de 07 dias em corpos de prova das composições de polietileno bimodal preparadas em extrusora 2.

4.3.5 Ensaio de resistência ao trilhamento elétrico

O termo resistência ao trilhamento elétrico refere-se à expressão quantitativa da tensão e do tempo necessários para formação dos caminhos condutores na superfície do material [1]. O ensaio foi realizado com base na norma NBR 10296 [2] considerando aspectos discutidos em sua revisão.

O ensaio foi realizado em um conjunto para avaliação de resistência ao trilhamento elétrico, conforme montagem dos Institutos Lactec. Devido as quantidades disponíveis dos materiais, foram utilizados dois corpos de prova de cada uma das composições preparadas, nas dimensões de 120 x 50 x 6 mm onde a superfície a ser ensaiada foi levemente lixada com lixa fina de carbetto de silício e limpa com água deionizada. Os corpos de prova foram acoplados ao suporte de ensaio, com a face lixada voltada para baixo, com inclinação em ângulo de 45° da horizontal, conforme observado na Figura 15. Nesta face foram fixadas camadas de papel de filtro de laboratório que servem como reservatório da solução de ensaio. Esta solução, conhecida como solução contaminante, é preparada com adição de 0,1% em massa de cloreto de amônio (NH_4Cl) e 0,02% em massa de isooctil fenoxipolietoxietanol (agente umidificante não iônico) em água deionizada, apresentando resistividade de $3,95 \pm 0,05 \, \Omega\text{m}$ à 23°C.

Foi seguido o método 2A da norma em que a amostra ensaiada é classificada da seguinte maneira: 2Ax, onde 2 indica o método da norma que está sendo utilizado; A indica o momento em que o ensaio será encerrado, ou seja, momento ao qual a amostra seja submetida por 2 segundos a uma corrente elétrica superior a 60 mA; e x indica a tensão mais elevada suportada por um período de 1 hora, expressa em quilovolts (kV). Para um determinado material obter classificação, ele deve suportar, no mínimo, 2 patamares sem apresentar trilhamento elétrico, ou

seja, se o material for classificado em, como por exemplo, 2A 2,75 kV, indica que ele suportou os patamares anteriores de 2,25 e 2,50 kV sem apresentar trilhamento elétrico. Devido às solicitações a que os materiais empregados no setor elétrico são submetidos, o ensaio iniciou-se no patamar de 2,50 kV.

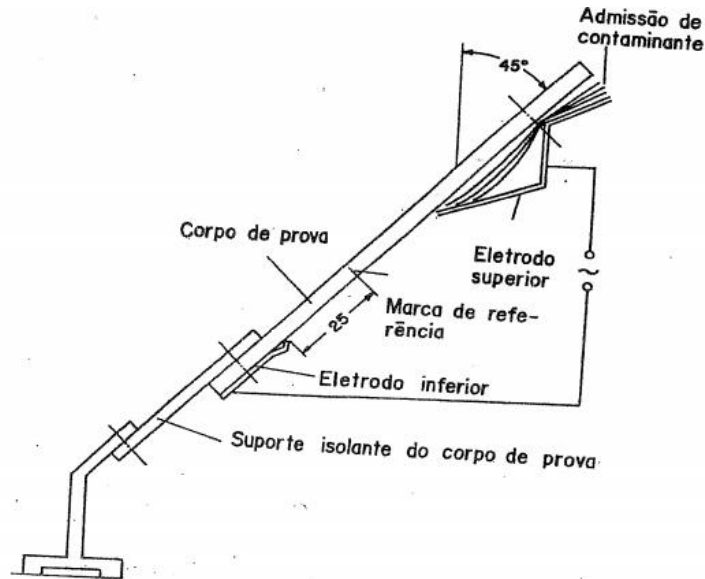


Figura 15: Imagem com esquema de conjunto para ensaio de trilhamento elétrico.
Fonte: ABNT NBR 10296.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens foram obtidas em equipamento Tecscan, modelo VEGA 3 LMU com ampliação de 1500x, após as amostras serem metalizadas em aparelho Bal-Tec, modelo SCD 005 onde a superfície da amostra é recoberta com ouro por pulverização catódica.

Foram realizadas imagens de corpos de prova das blendas logo após preparo e após períodos intermediários e final de intemperismo artificial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados dar-se-á na sequência em que ocorreu o desenvolvimento do trabalho.

5.1 RESULTADOS OBTIDOS PARA AS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA 1

5.1.1 Propriedades mecânicas

A Tabela 7 apresenta os resultados das propriedades mecânicas das composições sem envelhecimento e após 2000 horas de intemperismo artificial.

Tabela 7: Resultados dos ensaios mecânicos sem envelhecimento e após 2000 horas de intemperismo artificial.

Composição	Tensão na Ruptura (MPa)		Alongamento (%)	
	0h	2000h	0h	2000h
1a	32,70 ± 1,64	30,86 ± 1,18	1428 ± 63	4,90 ± 0,82
2a	31,01 ± 0,44	31,54 ± 0,53	577 ± 164	137 ± 144
3a	31,69 ± 0,28	31,72 ± 1,00	719 ± 38	89,60 ± 31
4a	32,85 ± 1,37	31,86 ± 0,80	729 ± 15	143 ± 38
5a	31,53 ± 1,46	31,22 ± 1,49	741 ± 16	44,82 ± 8,86
6a	35,40 ± 0,88	26,51 ± 4,02	499 ± 154	3,90 ± 1,69

Fonte: A autora (2015).

A grande redução visualizada para o alongamento é um fator que indica a degradação acentuada nas formulações, esse resultado era esperado apenas para a formulação 1a visto que não foi aditivada com proteção anti UV, para as demais esperava-se variação menor.

Nestas composições também foram realizados ensaios de envelhecimento em câmara com radiação UVB com retiradas a cada 500h. Os resultados de tensão na ruptura antes e após os períodos estão apresentados na Figura 16 e os valores

de alongamento para os mesmos períodos de envelhecimento são demonstrados na Figura 17.

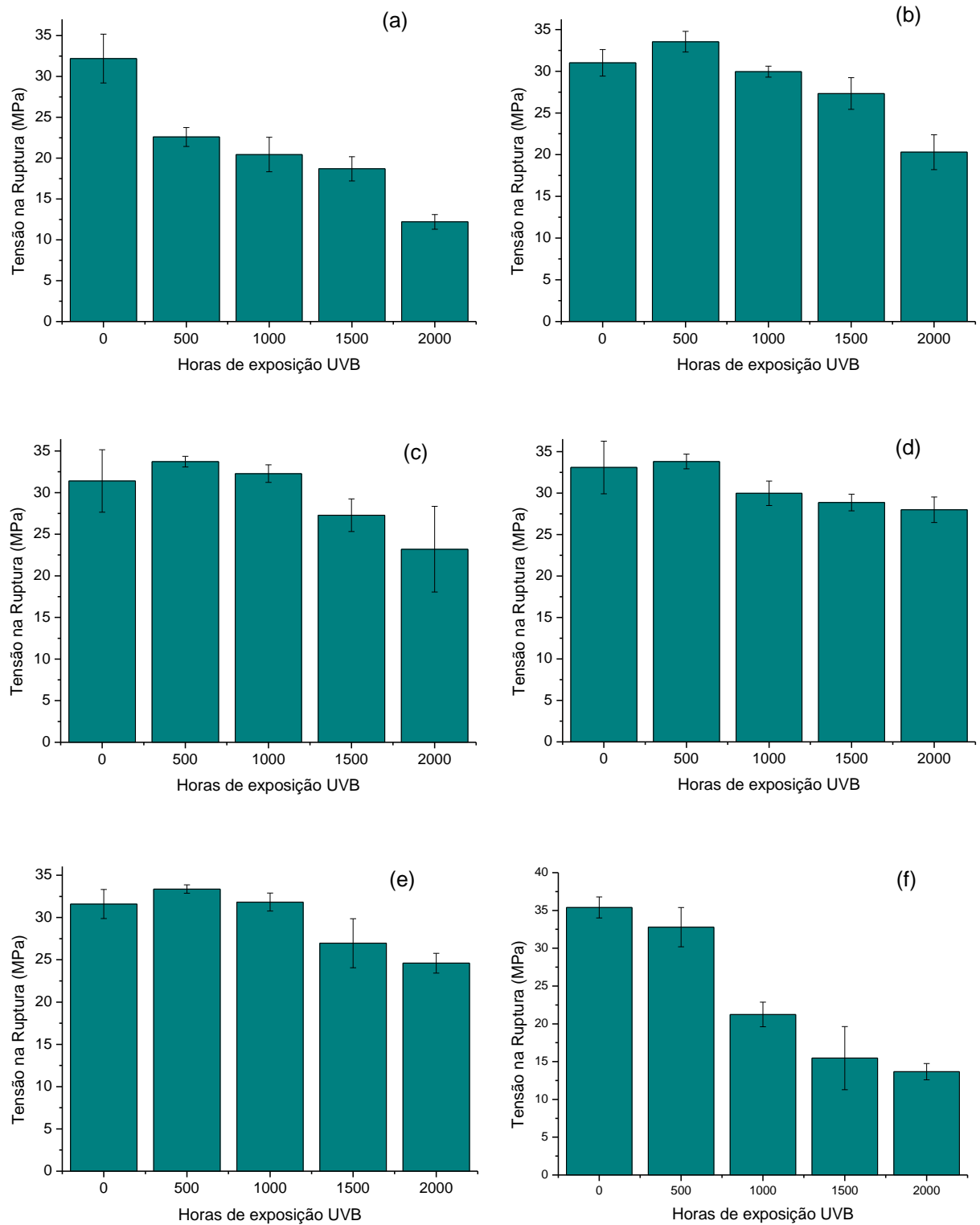


Figura 16: Resultados de tensão na ruptura para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 1 antes e após ensaio de envelhecimento acelerado UVB. (a) composição 1a; (b) composição 2a; (c) composição 3a; (d) composição 4a; (e) composição 5a e (f) composição 6a.

Fonte: A autora (2015).

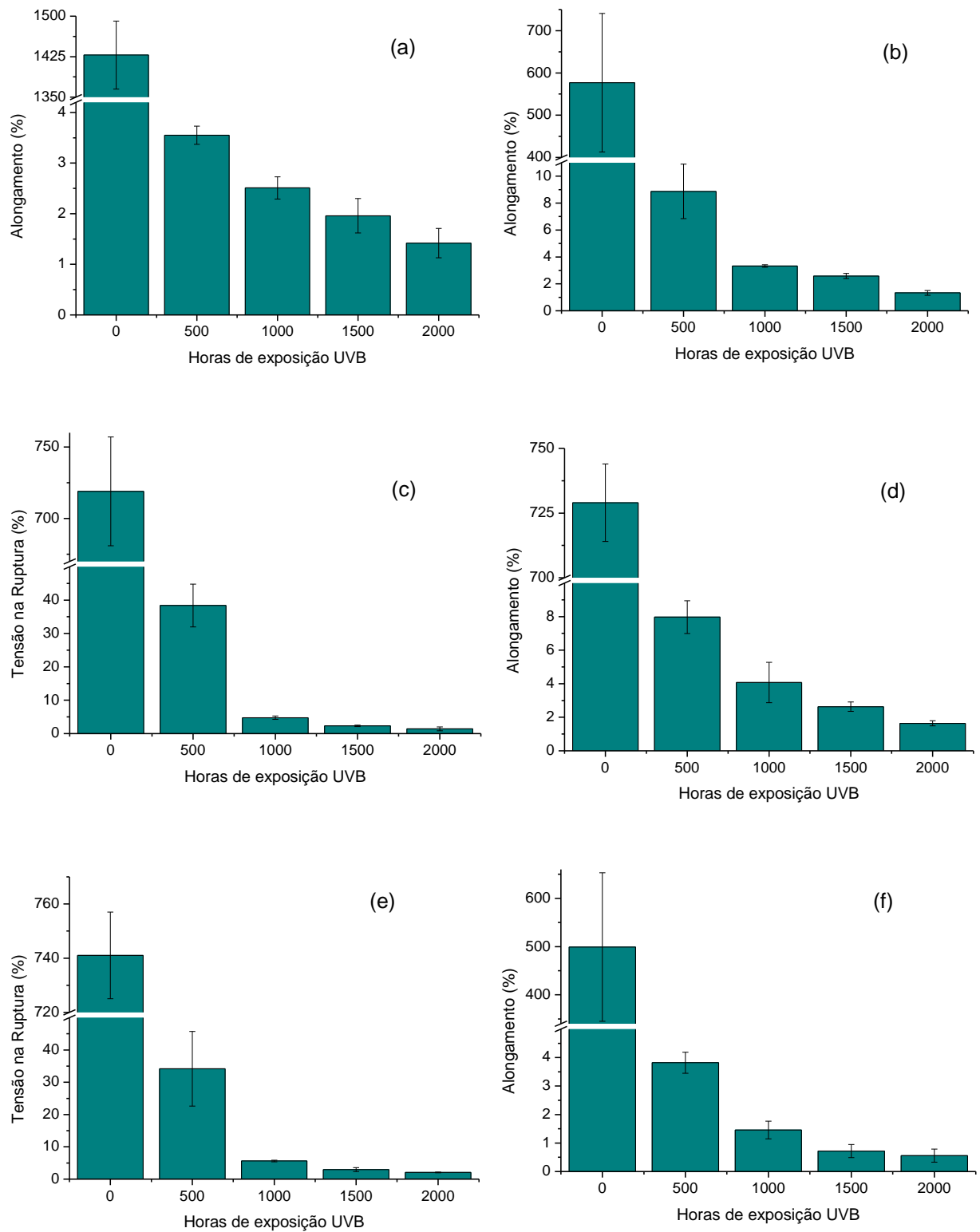


Figura 17: Resultados de alongamento para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 1 antes e após ensaio de envelhecimento acelerado UVB. (a) composição 1a; (b) composição 2a; (c) composição 3a; (d) composição 4a; (e) composição 5a e (f) composição 6a. Fonte: A autora (2015).

Nota-se maior variação para tensão na ruptura na composição 1a isso possivelmente devido à falta de aditivo de proteção UV.

A formulação 6a possui menor quantidade de antioxidante e apesar de ter aditivo para proteção UV apresentou grande variação nessa propriedade com o tempo de exposição. Comparando-a com a formulação 2a, que possui a mesma quantidade de aditivo para proteção UV, nota-se que a redução da quantidade de antioxidante teve considerável influência sobre as propriedades mecânicas.

Avaliando as composições 3a e 4a que contém 0,5 e 1,0% de ATH, respectivamente, percebe-se que os valores para a composição 4a são superiores, porém, não tão pronunciados a ponto de justificar o uso do dobro da quantidade de aditivo.

No entanto, todas as formulações apresentaram grande redução no alongamento após a exposição à radiação UVB, indicando que o aditivo de proteção UV não foi efetivo. Dois fatores poderiam estar ocorrendo para justificar esses resultados: os aditivos utilizados apresentavam incompatibilidade entre si; ou haver problemas na dispersão dos mesmos. A incompatibilidade não era indicada pelo fabricante e por isso os grânulos obtidos após o processo de extrusão foram avaliados e observou-se que existia variação de tonalidade entre eles e também foram observadas manchas nos filmes obtidos dos mesmos, o que não era visualizado na placa obtida para os ensaios mecânicos devido à opacidade causada pela espessura. Essa observação indicou a possibilidade de problemas na dispersão dos aditivos nas composições e por isso optou-se por realizar o reproprocessamento das composições, ou seja, os grânulos foram novamente passados pela extrusora para verificar uma melhor dispersão dos aditivos.

Para investigar essa melhora na dispersão dos aditivos na matriz de polietileno bimodal após a segunda etapa de processamento na extrusora 1 e paralelamente verificar a influência da concentração do aditivo antioxidante, foram selecionadas as formulações 2a e 6a para análise dos valores de tensão na ruptura expressos na Tabela 8 e dos valores de alongamento expressos na Tabela 9.

Tabela 8: Resultados de tensão na ruptura (MPa) das composições reprocessadas, antes e após períodos de ensaios de intemperismo artificial e envelhecimento acelerado UVB.

Composição Reprocessada	0h	WOM		UVB	
		500h	1000h	500h	1000h
2a	31,00 ± 1,76	34,00 ± 1,01	30,20 ± 0,68	30,40 ± 1,20	31,90 ± 3,00
6a	31,36 ± 1,06	31,36 ± 1,98	31,35 ± 0,56	33,43 ± 1,02	30,85 ± 1,51

Fonte: A autora (2015).

Tabela 9: Resultados de alongamento (%) das composições reprocessadas, antes e após períodos de ensaios de intemperismo artificial e envelhecimento acelerado UVB.

Composição Reprocessada	0h	WOM		UVB	
		500h	1000h	500h	1000h
2a	646 ± 156	679 ± 77	692 ± 147	9,3 ± 2,5	3,9 ± 0,16
6a	719 ± 23	571 ± 156	386 ± 48	25 ± 23	3,9 ± 0,7

Fonte: A autora (2015).

Pelos resultados obtidos no alongamento é possível observar grande dispersão dos resultados na mesma amostra, verificada pelo desvio padrão obtido considerando os seis corpos de prova submetidos ao ensaio, indicando a má dispersão dos componentes na formulação. Ainda, a considerável redução dos valores após envelhecimento acelerado UVB corroboram para a constatação de ineficiência do aditivo retardante de chama fotoestabilizador, provavelmente causado devido à má dispersão do mesmo. Um fato importante a ser considerado é que o reprocessamento causa uma maior degradação do material, tendo em vista que o material é novamente submetido a temperaturas mais elevadas, o que somado aos fatores anteriores justifica os baixos valores encontrados.

5.1.2 Ensaio de resistência ao trilhamento elétrico

O ensaio de resistência ao trilhamento elétrico foi realizado após o primeiro processamento nas composições 1a a 5a e em todas as composições preparadas na extrusora 1 após o segundo processamento. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados do ensaio de resistência ao trilhamento elétrico após o primeiro e o segundo processamentos em extrusora 1.

Composição	Classificação após 1º processamento (kV)	Classificação após 2º processamento (kV)
1a	2A 2,75	2A 4,00
2a	2A 2,75	2A 3,75
3a	2A 2,75	2A 4,00
4a	Sem classificação	2A 4,00
5a	Sem classificação	2A 4,00
6a	-	2A 4,00

Fonte: A autora (2015).

Para as formulações 4a e 5a não foi obtida classificação após o primeiro processamento, pois tais amostras apresentaram trilhamento elétrico no segundo patamar de tensão, 2,75 kV, em períodos de 24 a 50 minutos respectivamente e, conforme requisito na norma NBR 10296, o material deve resistir a pelo menos dois patamares de tensão pelo período de 1 hora para obter uma classificação. Entretanto, estas formulações após o segundo processamento apresentaram classificação de 4,00 kV que é um valor bastante superior ao obtido nas formulações comerciais que é 3,00 kV. As demais formulações também apresentaram resultados superiores o que indicaria que o reprocessamento dispersou um pouco melhor os aditivos.

A composição contendo o trióxido de antimônio, 5a, demonstrou comportamento satisfatório, entretanto, devido à toxicidade do antimônio considerou-se que não seria interessante continuar a utilização deste visto que com o outro aditivo se obteve o mesmo resultado.

Apesar dos bons resultados encontrados para a resistência ao trilhamento elétrico, ainda é válido ressaltar que a homogeneização dos aditivos na matriz não foi eficiente, como pode-se constatar com base na avaliação dos resultados das propriedades mecânicas. Possivelmente estes valores satisfatórios foram obtidos, pois o ensaio de resistência ao trilhamento elétrico tem sensibilidade menor quando comparado aos ensaios mecânicos, tendo em vista que este avalia a região mais superficial da amostra.

Devido ao problema de dispersão tido com a extrusora decidiu-se trabalhar com um homogeneizador intensivo de laboratório, no entanto, devido à alta viscosidade do polímero bimodal não foi possível processamento neste tipo de misturador. Assim, para dar andamento ao trabalho e continuar a investigação de desempenho dos aditivos selecionados, optou-se por trabalhar com blendas poliméricas de polietileno no homogeneizador intensivo visto que em estudos anteriores [9,50] foi possível o preparo de composições de blendas utilizando-se tal equipamento.

5.2 RESULTADOS OBTIDOS PARA AS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM HOMOGENEIZADOR INTENSIVO DE LABORATÓRIO

5.2.1 Propriedades mecânicas

Na Figura 18 são apresentados os resultados de tensão na ruptura antes e após períodos intermediários e final de intemperismo artificial. Os valores obtidos para o alongamento são demonstrados na Figura 19 e na Figura 20 os resultados para a tensão de escoamento, para estes mesmos períodos.

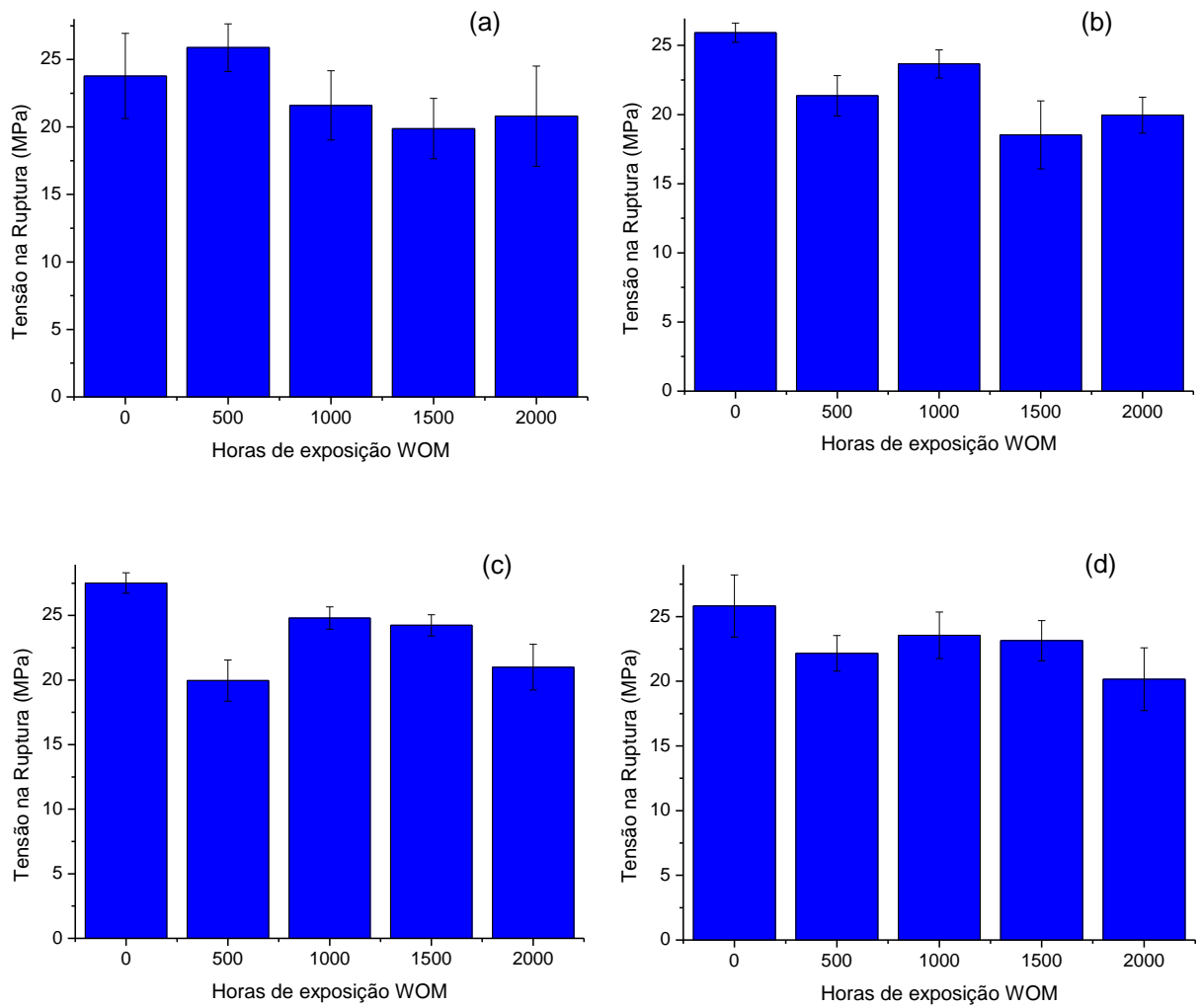


Figura 18: Resultados de tensão na ruptura para as composições de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) composição 1b; (b) composição 2b; (c) composição 3b e (d) composição 4b.

Fonte: A autora (2015).

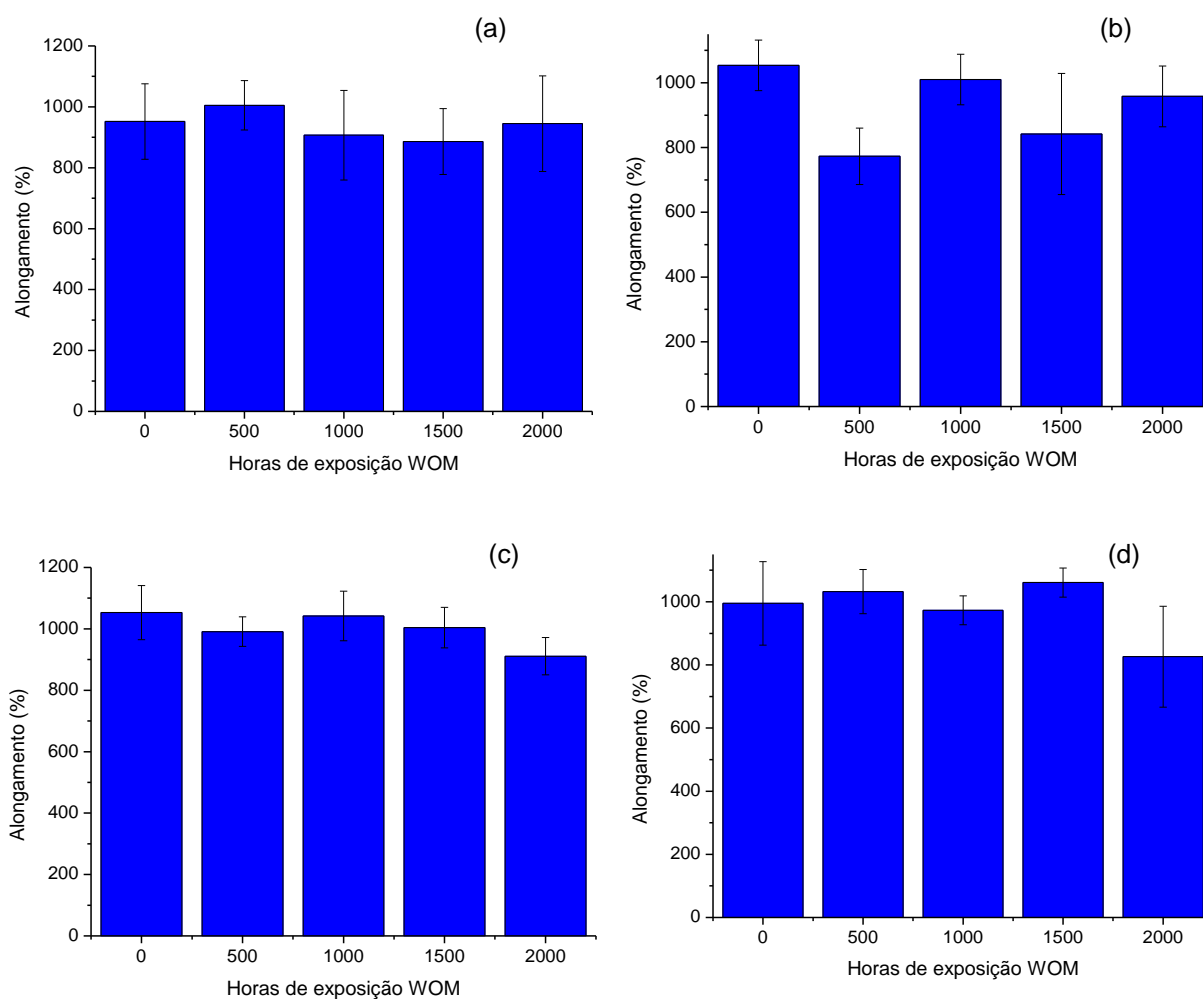


Figura 19: Resultados de alongamento para as composições de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) composição 1b; (b) composição 2b; (c) composição 3b e (d) composição 4b.

Fonte: A autora (2015).

Nota-se pouca variação na tensão na ruptura, no alongamento e na tensão de escoamento ao longo do tempo de exposição, indicando que essas formulações tem boa resistência à radiação UV, o que confirma o problema da homogeneização nas formulações com o polímero bimodal precessadas na extrusora 1.

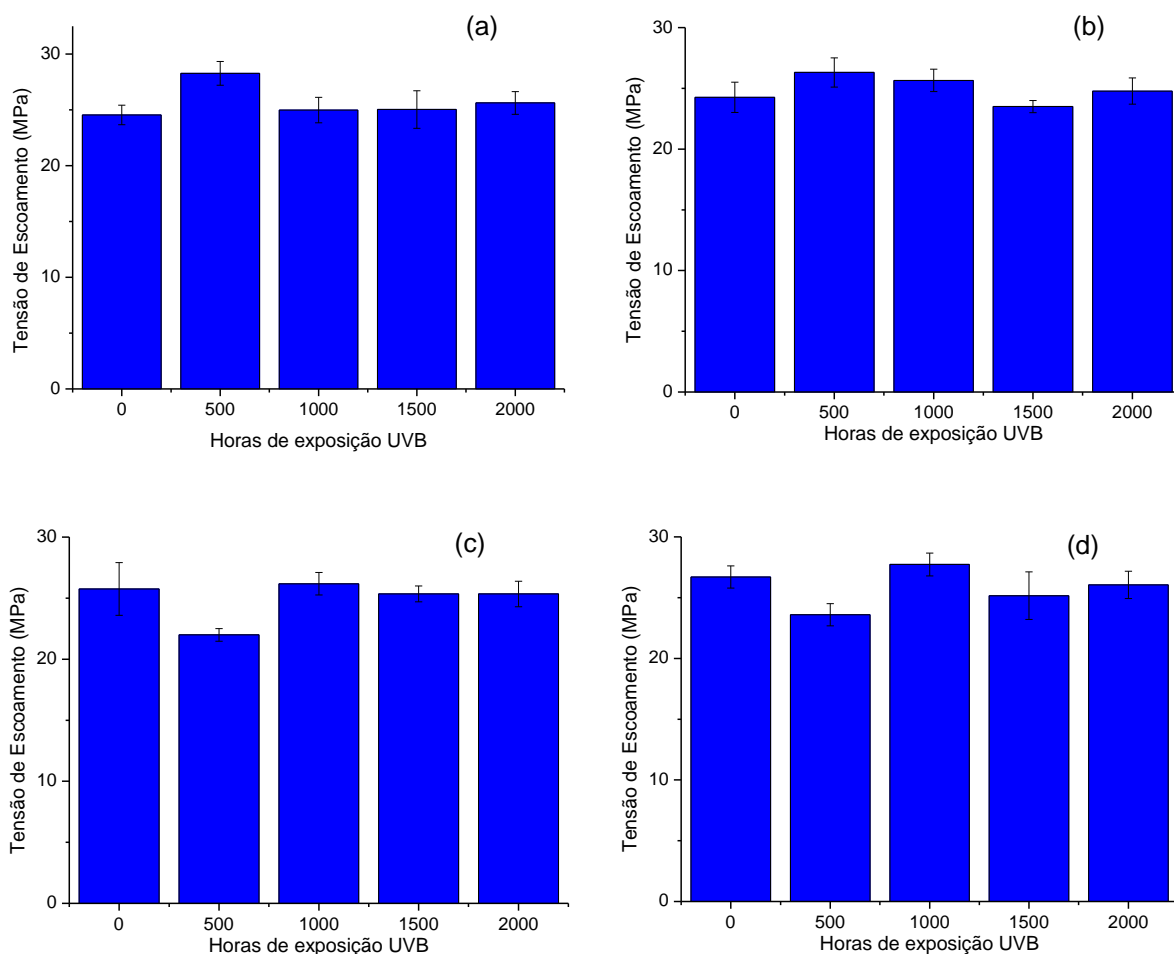


Figura 20: Resultados de tensão de escoamento para as composições de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) composição 1b; (b) composição 2b; (c) composição 3b e (d) composição 4b.

Fonte: A autora (2015).

Com esses resultados todas essas formulações poderiam ser aplicadas na produção de espaçadores para rede protegida de energia, pois as variações após 2000 horas de exposição foram inferiores a 25% que é o critério de aceitação indicado na especificação desse equipamento, como por exemplo, a NBR 16094.

Tendo em vista que existe uma padronização na coloração cinza para confecção dos isoladores e espaçadores poliméricos, a formulação 3b seria a mais indicada.

Nas Figura 21, Figura 22 e Figura 23 são apresentados os resultados obtidos com o ensaio de tração a ruptura para as composições de blendas após preparo e após envelhecimento em estufa com circulação de ar pelos períodos de 07 e 14 dias.

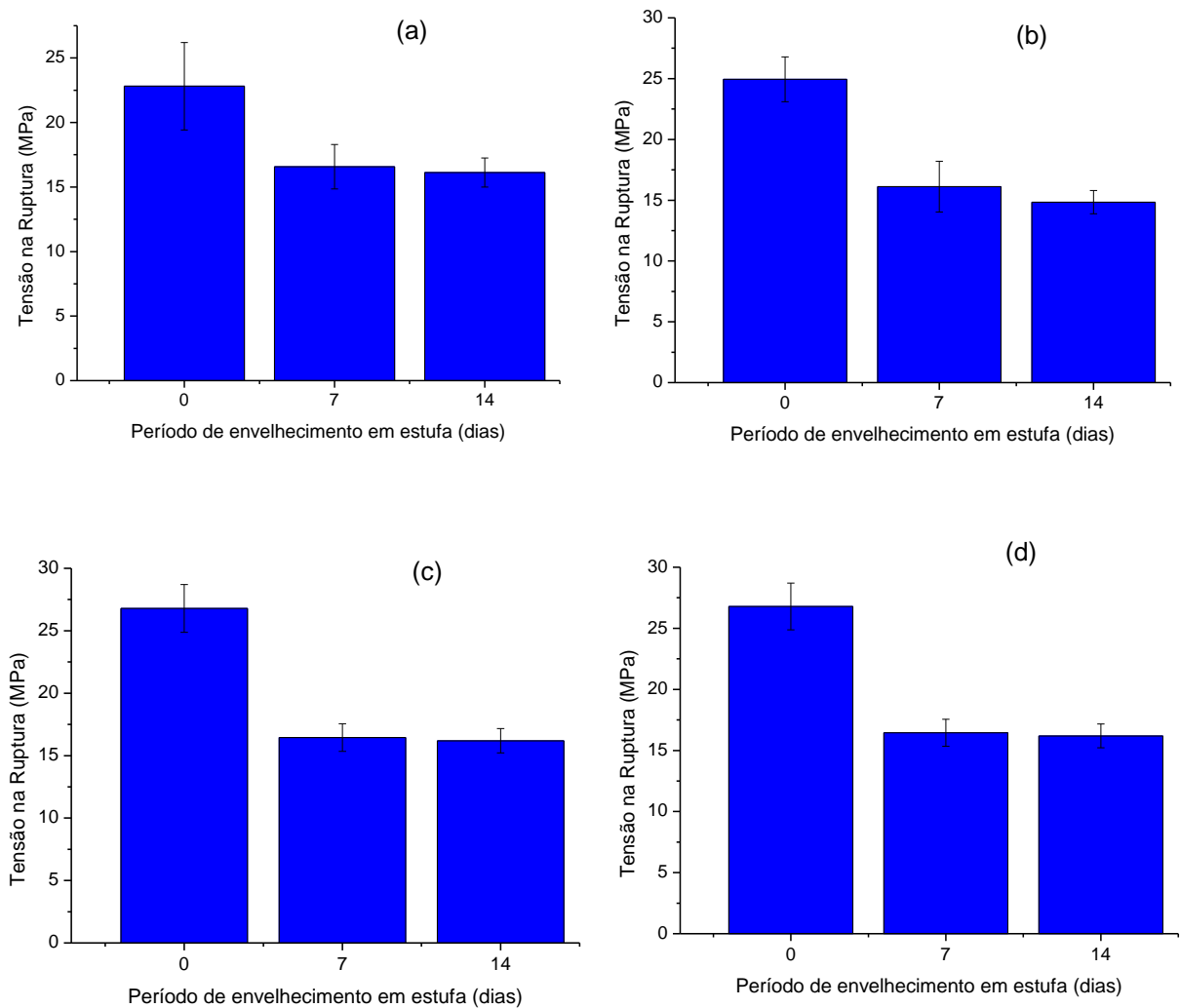


Figura 21: Resultados de tensão na ruptura para as composições de blenda antes e após envelhecimento em estufa. (a) composição 1b; (b) composição 2b; (c) composição 3b e (d) composição 4b.

Fonte: A autora (2015).

Observa-se que para estes corpos de prova a variação dos resultados de tensão na ruptura e alongamento também foi inferior, corroborando para a indicação de má dispersão dos aditivos nas composições de polietileno bimodal processadas na extrusora 1.

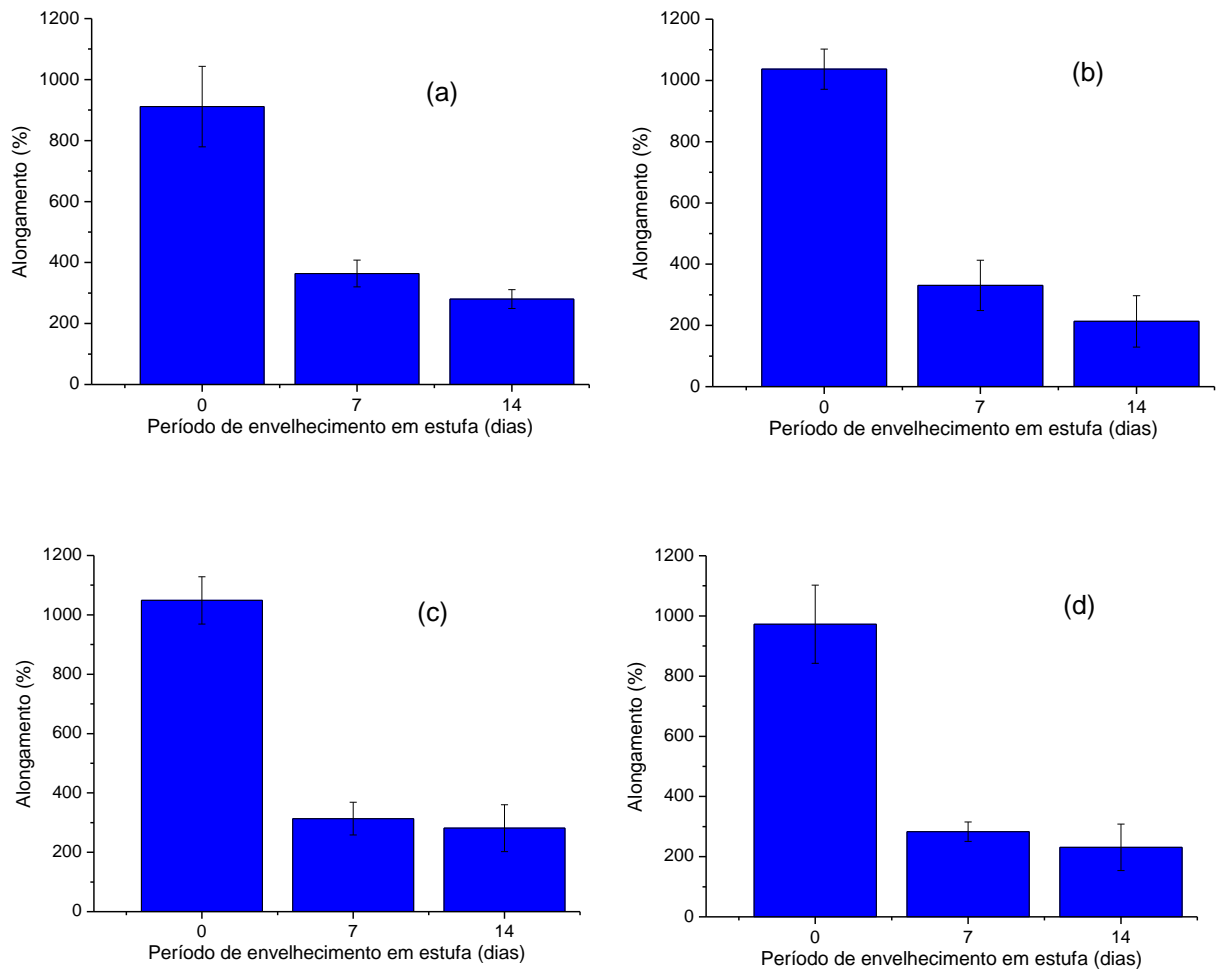


Figura 22: Resultados de alongamento para as composições de blenda antes e após envelhecimento em estufa. (a) composição 1b; (b) composição 2b; (c) composição 3b e (d) composição 4b. Fonte: A autora (2015).

Entretanto quando comparados os períodos de envelhecimento em estufa, verifica-se que todas as composições apresentam considerável decréscimo nos valores para o alongamento e tensão de ruptura, isso pode ter acontecido porque parte do aditivo antioxidante usado foi consumido no processamento que é bastante agressivo. Indicando a necessidade de aumento da concentração do aditivo antioxidante.

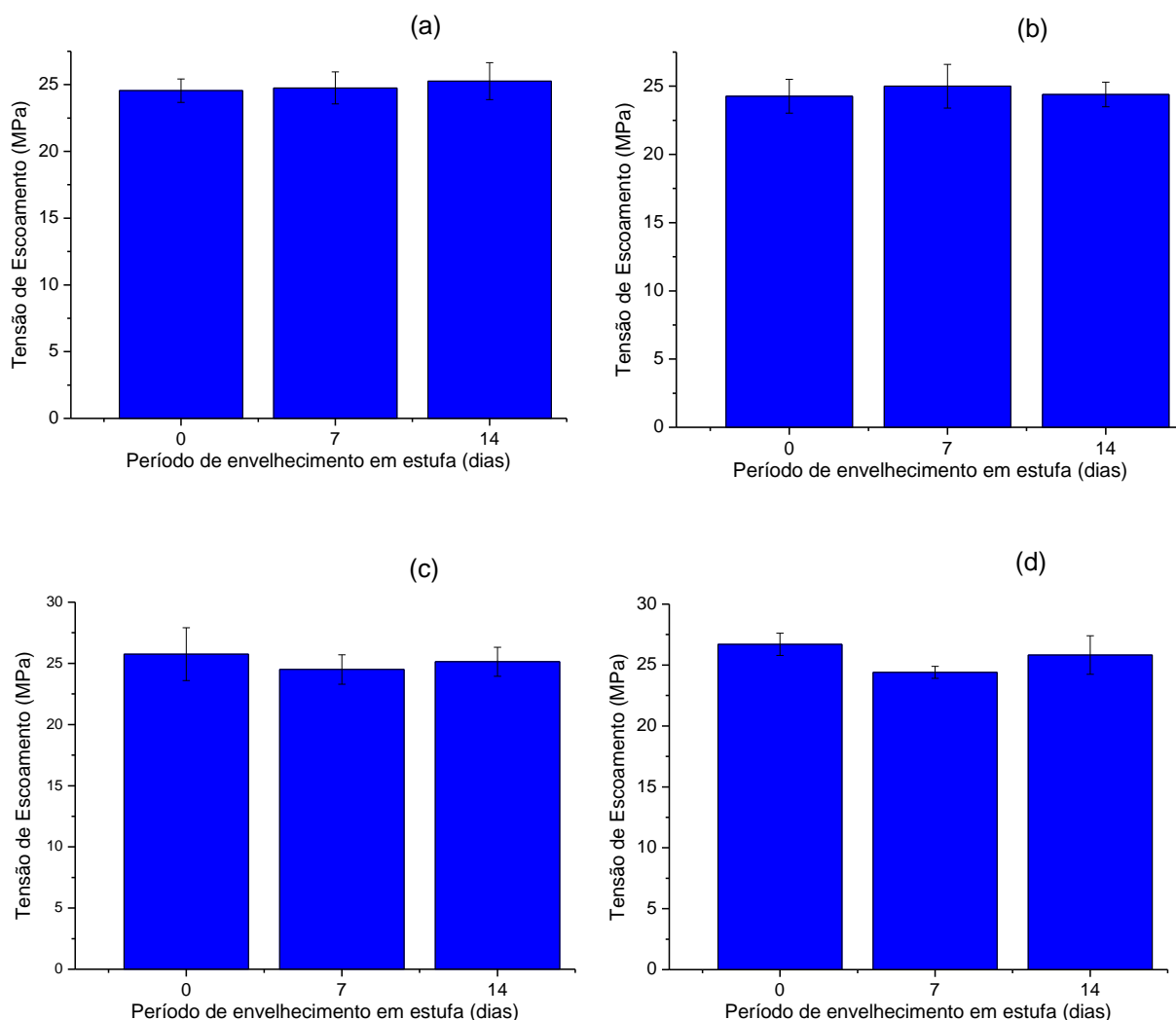


Figura 23: Resultados de tensão de escoamento para as composições de blenda antes e após envelhecimento em estufa. (a) composição 1b; (b) composição 2b; (c) composição 3b e (d) composição 4b.

Fonte: A autora (2015).

A tensão de escoamento não variou significativamente com o tempo de envelhecimento, provavelmente porque a degradação ocorrida afetou mais a região amorfa que interfere mais no alongamento e na tensão de ruptura [59].

5.2.2 Temperatura de oxidação

A Figura 24 apresenta um modelo de curva obtida por meio da análise de DSC. Com esta análise buscou-se verificar a estabilidade térmica do antioxidante utilizado no estudo a fim de, possivelmente, constatar se a concentração dosada

fora eficiente para estabilizar a composição. Como já observado em trabalhos anteriores [60] quanto maior o valor de temperatura de oxidação maior a concentração de aditivo antioxidante ou maior a eficiência do mesmo.

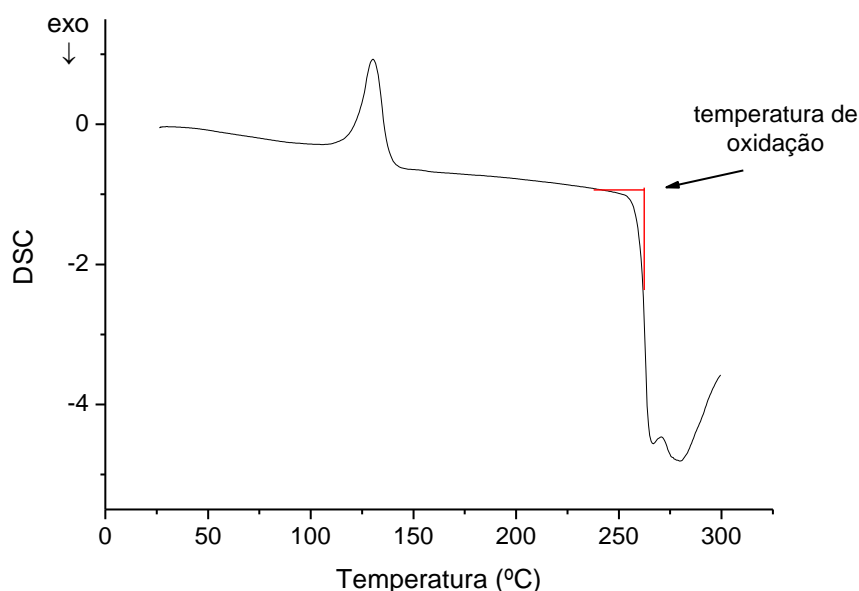


Figura 24: Modelo de curva de DSC.
Fonte: A autora (2015).

Na Tabela 11 são apresentados os valores de temperatura de oxidação obtidos por meio da análise de DSC para as quatro composições de blenda preparadas. Nota-se que os valores obtidos são próximos, sendo o maior valor obtido para a composição 2b na qual foi adicionado o segundo aditivo fotoestabilizante, o que era esperado visto que este também tende a evitar a propagação da oxidação. No entanto, pela concentração de aditivos usados esperavam-se valores um pouco maiores o que pode indicar que os aditivos antioxidantes podem ter sido consumidos durante o processamento.

Tabela 11: Resultados de temperatura de oxidação para as composições de blenda.

Composição	Temperatura de oxidação (°C)
1b	259,7
2b	260,5
3b	259,4
4b	257,3

Fonte: A autora (2015).

Com o intuito de verificar uma melhora na estabilidade térmica das composições, exclusivamente para a verificação de temperatura de oxidação foram preparadas duas novas composições, denominadas 1b-0,5% e 2b-0,5% onde o que as difere das composições 1b e 2b estudadas até aqui é a adição de 0,5% de aditivo antioxidante primário fenólico ao invés dos 0,3% adicionados nas demais composições de blenda. Os valores de temperatura para estas composições são apresentados na Tabela 12. Nota-se que com o aumento de 0,2% deste aditivo os valores de temperatura de oxidação passaram a ser superiores a 265°C, valores normalmente encontrados para formulações comerciais usadas no setor elétrico e com desempenho adequado ao envelhecimento térmico.

Tabela 12: Resultados de temperatura de oxidação para as novas composições de blenda preparadas exclusivamente para estudo de estabilidade térmica.

Composição	Temperatura de oxidação (°C)
1b-0,5%	265,3
2b-0,5%	266,7

Fonte: A autora (2015).

5.2.3 Análise termodinâmico mecânica

Através da análise termodinâmico mecânica obtém-se o resultado do módulo de perdas (E''), de onde pode-se verificar o comportamento do material por meio da observação das transições γ , β e α .

A transição γ comumente é observada para o polietileno na faixa de temperatura entre -150 e -120°C. A transição β refere-se ao movimento das ramificações na fase amorfa em polímeros com ramificações, mas também é observada em polímeros lineares com alto peso molecular. Já a transição α tem ligação com a porcentagem cristalina e o tamanho do cristalito, consequentemente com a espessura lamelar, localiza-se na faixa de temperatura de 30 e 120°C [9,11,34,61].

Estudo de Munaro apresentou resultado onde nota-se que para o HDPE puro são observadas somente as transições γ e α e conforme é adicionado o

LLDPE, polímero ramificado, observa-se o surgimento da transição β bem como a transição α desloca-se para temperaturas mais baixas [11].

As análises termodinâmico mecânicas foram realizadas em corpos de prova das quatro composições de blendas, após o preparo e após exposição aos períodos intermediários e final de intemperismo artificial. As curvas de módulo de perdas (E'') são apresentadas nas Figura 25 a Figura 28. Nota-se que com o envelhecimento ocorre deslocamento da temperatura de transição α , para melhor visualização desse deslocamento estão apresentados na Figura 29 os valores dessa transição em função do tempo de exposição na câmara de intemperismo artificial.

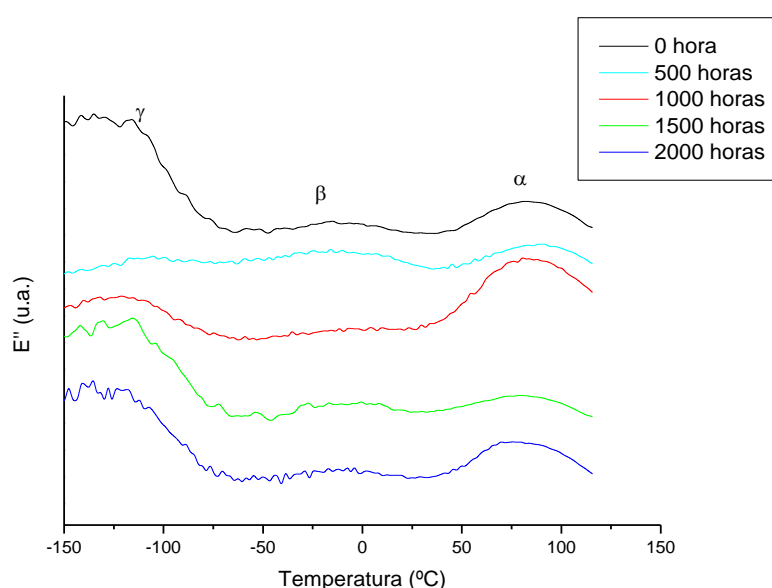


Figura 25: Curvas do módulo de perdas (E'') da composição 1b de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial.
Fonte: A autora (2015).

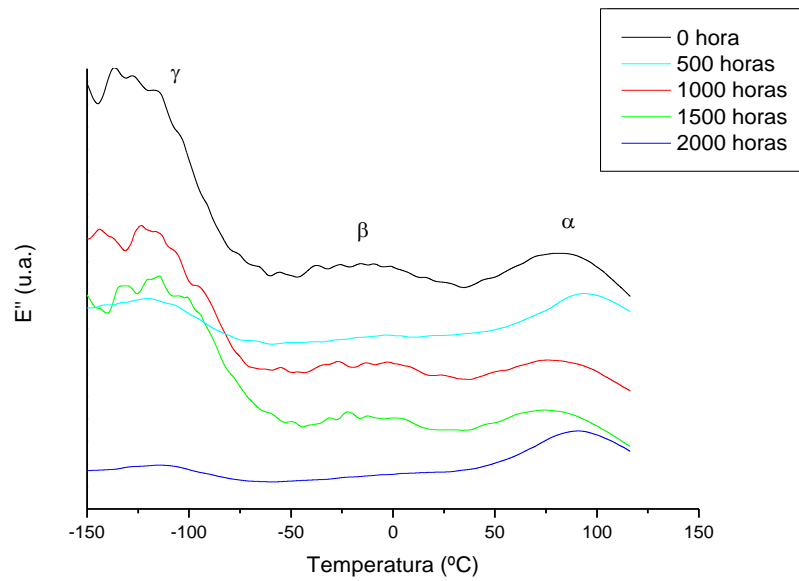


Figura 26: Curvas do módulo de perdas (E'') da composição 2b de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial.
Fonte: A autora (2015).

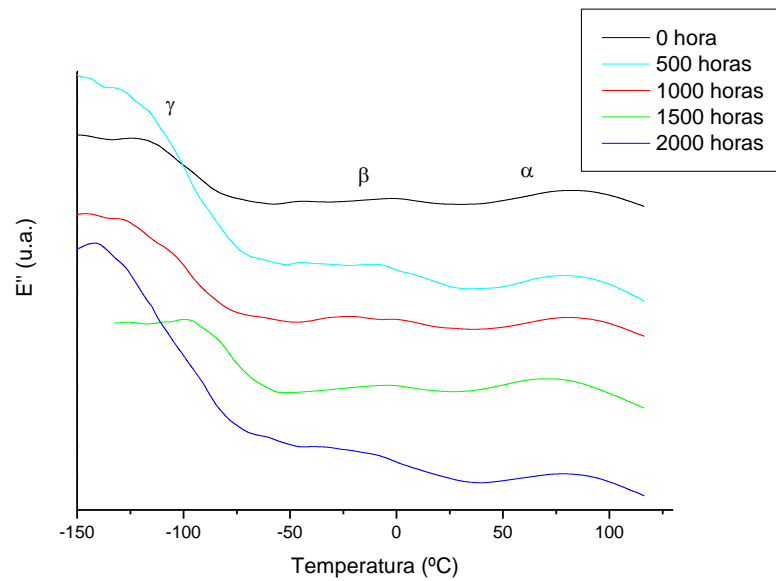


Figura 27: Curvas do módulo de perdas (E'') da composição 3b de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial.
Fonte: A autora (2015).

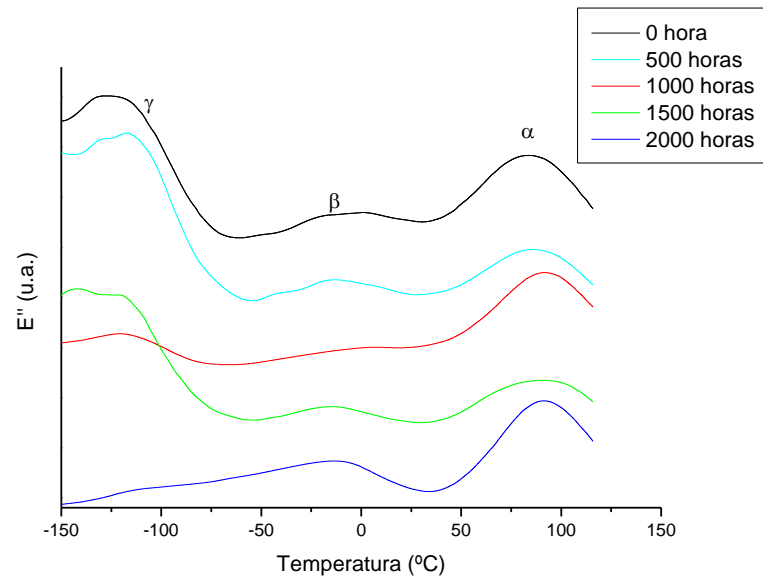


Figura 28: Curvas do módulo de perdas (E'') da composição 4b de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial.
Fonte: A autora (2015).

O foco na avaliação dos resultados obtidos para as análises termodinâmico mecânicas foi para a temperatura de transição α visto que esta encontra-se mais próxima da temperatura máxima de operação dos acessórios utilizados na rede de distribuição protegida, que é 70°C [62].

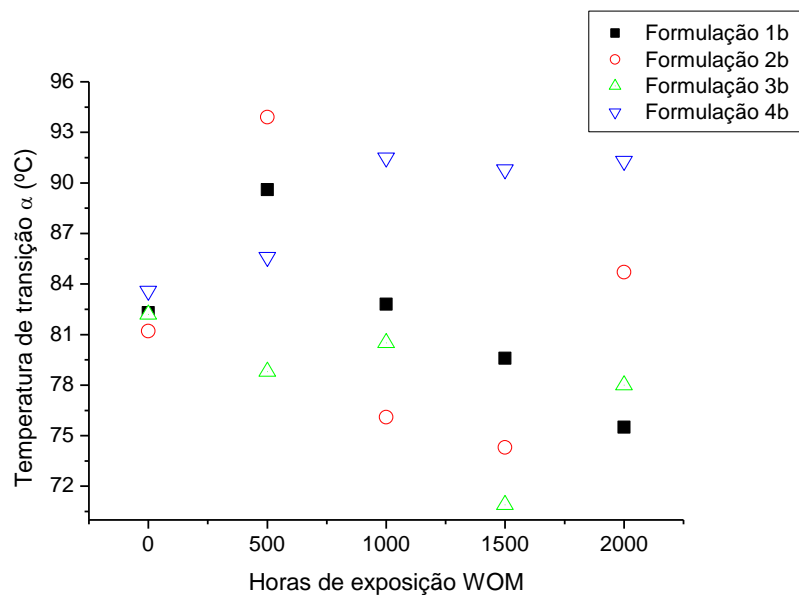


Figura 29: Valores de temperatura de transição α das composições de blenda antes e após ensaio de intemperismo artificial.
Fonte: A autora (2015).

Observando os valores para a formulação 1b, percebe-se que a amostra com 500 horas de exposição ao intemperismo artificial apresenta uma temperatura de transição α superior, 89,6°C, quando comparada aos demais períodos de exposição, isso pode ter ocorrido pelo aumento da cristalinidade causado pelo longo período de exposição à temperatura a que a amostra foi submetida durante o intemperismo artificial (temperatura de 65°C), tendo em vista que esta transição está relacionada com a porcentagem cristalina do polímero [34]. Para os demais períodos de exposição ocorre um decréscimo dos valores de temperatura desta transição indicando que as alterações morfológicas que ocorreram, provavelmente, são devido a processos de degradação como entrecruzamento e cisão de cadeia [63].

Avaliando a formulação 2b observa-se o mesmo comportamento para a amostra com 500 horas de exposição ao intemperismo artificial. Entretanto, para os períodos de 1000 e 1500 horas de exposição ocorre um decréscimo acentuado, com temperaturas de 76,1°C e 74,3°C respectivamente. Quando verificada a amostra após 2000 horas de exposição nota-se que a temperatura eleva-se novamente atingindo o patamar de 84,7°C. Possivelmente este deslocamento de transição esteja relacionado com processos de entrecruzamento e cisão de cadeia, causados aqui pela fotodegradação da blenda [50,59,64]. A adição do LLDPE acaba aumentando a região amorfa da blenda o que favorece a ocorrência do entrecruzamento resultando também na redução dos valores de tensão na ruptura e aumento do alongamento [59,64], conforme resultados já apresentados. Indicando que pode ter ocorrido efeito antagônico com adição do fotoestabilizante nesta formulação.

Para a formulação 3b, que possui os bloqueadores TiO_2 e negro de carbono não ocorreu o aumento da temperatura de transição α nas primeiras 500 horas como nas formulações anteriores, provavelmente porque esses aditivos podem ter atuado como agente de nucleação diminuindo o efeito de cristalização causado pela temperatura do envelhecimento, após esse período apresentou decréscimo somente no tempo de 1500 horas, que pode ter sido causado por processos de degradação.

Para a formulação 4b observa-se um aumento gradativo da temperatura de transição α com o aumento do tempo de exposição na câmara de intemperismo, o que pode estar relacionado com a presença da alumina tri-hidratada que pode ter

agido, já durante o processamento da composição no homogeneizador intensivo, como um agente de nucleação aumentando a cristalinidade.

5.2.4 Ensaio de resistência ao trilhamento elétrico

O ensaio de resistência ao trilhamento elétrico foi realizado em corpos de prova das quatro composições de blendas preparadas e os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados do ensaio de resistência ao trilhamento elétrico para as composições de blendas.

Composição	Classificação (kV)
1b	2A 4,00
2b	2A 2,75
3b	2A 3,00
4b	2A 3,00

Fonte: A autora (2015).

Nota-se que a incorporação dos aditivos confere uma classificação inferior às composições, quando comparamos as formulações 2b, 3b e 4b com a formulação 1b. Isto possivelmente ocorre, pois os aditivos alteram ligeiramente a característica isolante da blenda polimérica, favorecendo a formação da trilha de carbono que caracteriza o ensaio de trilhamento elétrico [39].

Entretanto os valores obtidos encontram-se aquém do esperado para as composições de blenda. Possivelmente porque como estas composições foram preparadas com 0,3% de aditivo antioxidante primário fenólico e apresentaram uma menor temperatura de oxidação, conforme resultados apresentados anteriormente, durante o processamento pode ter ocorrido um maior consumo deste aditivo tendo em vista que o método utilizado, a mistura em homogeneizador intensivo, causa um cisalhamento mais agressivo para o material do que outros métodos de processamento industriais, como por exemplo, a extrusão. Outro fator que pode ter contribuído para um maior consumo do aditivo é a impossibilidade de controle de temperatura durante o processamento em homogeneizador intensivo.

Esses resultados sugerem que a concentração de antioxidante tem considerável influência sobre a característica de desempenho de resistência ao trilhamento elétrico.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

Inspecionando da Figura 30 até a Figura 33 pode-se observar as imagens realizadas em microscópio eletrônico para as composições de blenda antes e após intemperismo artificial. Nota-se que não ocorrem alterações significativas na superfície das amostras com a exposição na câmara, corroborando com os resultados obtidos no ensaio de tração à ruptura, que são muito afetados pela presença de fissuras e microfissuras [63].

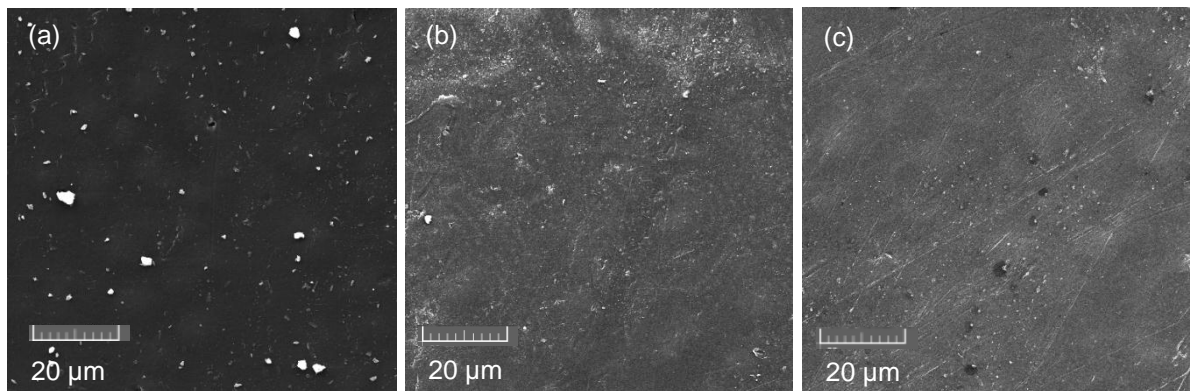


Figura 30: Micrografias da composição 1b de blenda, com ampliação de 1500x, antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) 0 hora; (b) 1500 horas e (c) 2000 horas.

Fonte: A autora (2015).

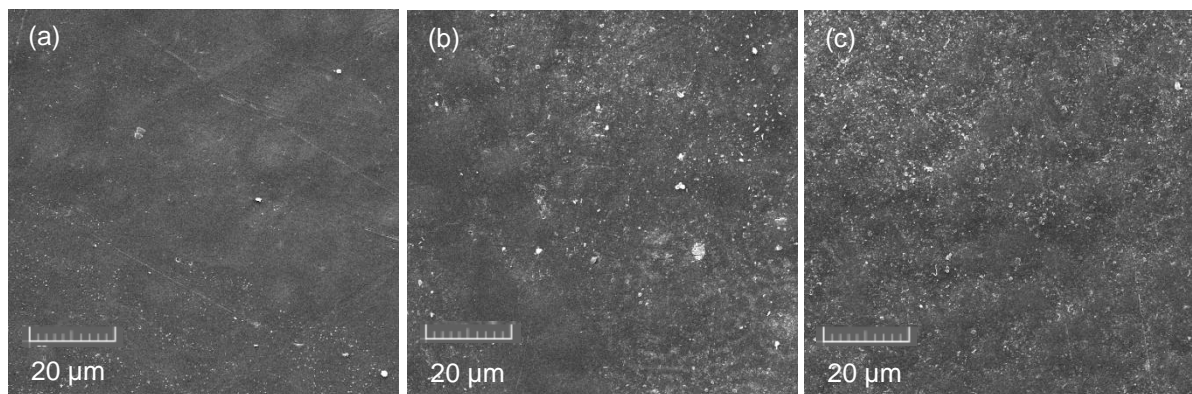


Figura 31: Micrografias da composição 2b de blenda, com ampliação de 1500x, antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) 0 hora; (b) 1500 horas e (c) 2000 horas.

Fonte: A autora (2015).

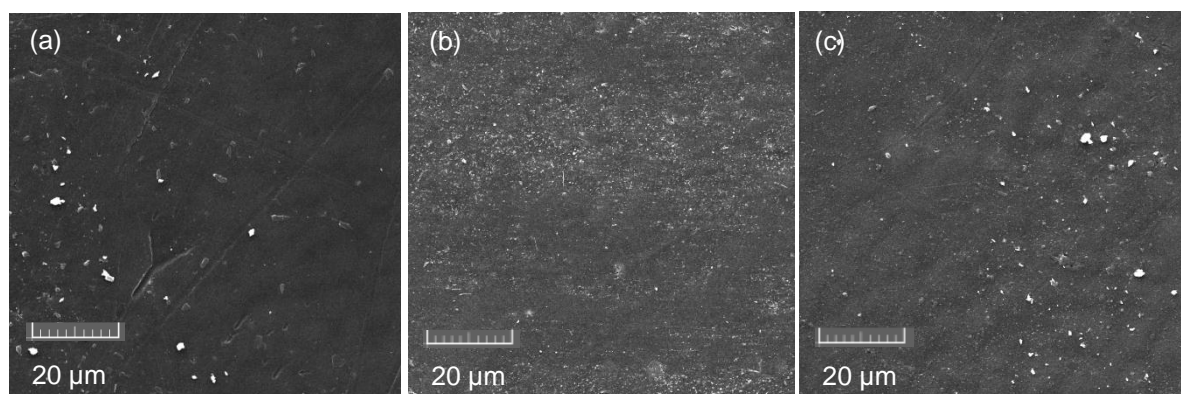


Figura 32: Micrografias da composição 3b de blenda, com ampliação de 1500x, antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) 0 hora; (b) 1500 horas e (c) 2000 horas.

Fonte: A autora (2015).

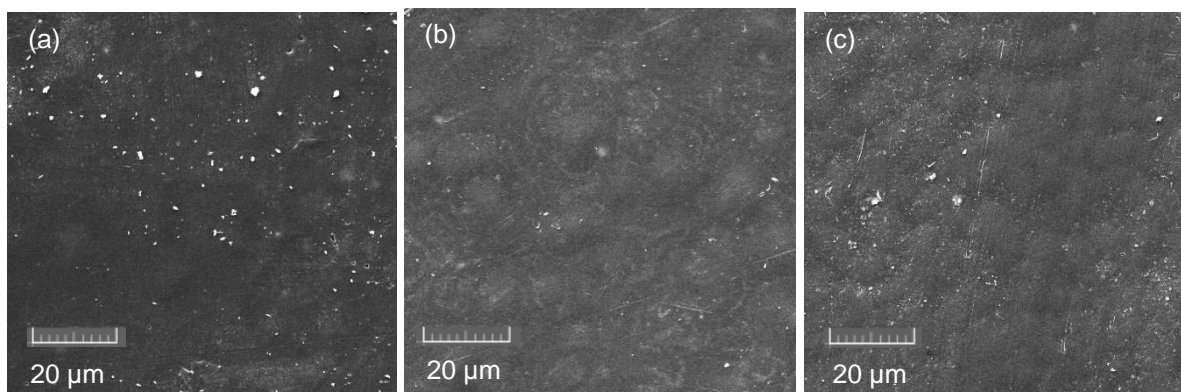


Figura 33: Micrografias da composição 4b de blenda, com ampliação de 1500x, antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) 0 hora; (b) 1500 horas e (c) 2000 horas.

Fonte: A autora (2015).

Apesar dos bons resultados obtidos para as blendas processadas, a real intenção deste estudo era a avaliação das propriedades mecânicas e elétricas de composições preparadas a partir de um determinado polietileno bimodal.

Sendo assim buscaram-se alternativas para prosseguir com o estudo do polietileno bimodal, quando viabilizou-se o processamento deste material em outra extrusora dupla rosca, a extrusora 2. Os resultados obtidos após análise destas novas composições preparadas são apresentados a seguir.

5.3 RESULTADOS OBTIDOS PARA AS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA 2

5.3.1 Propriedades mecânicas

Os resultados de tensão na ruptura para as três composições preparadas em extrusora 2 antes e após períodos intermediários e final de intemperismo artificial são apresentados na Figura 34. Os valores de alongamento para estas mesmas composições são demonstrados na Figura 35. Já na Figura 36 são apresentados os resultados de tensão de escoamento.

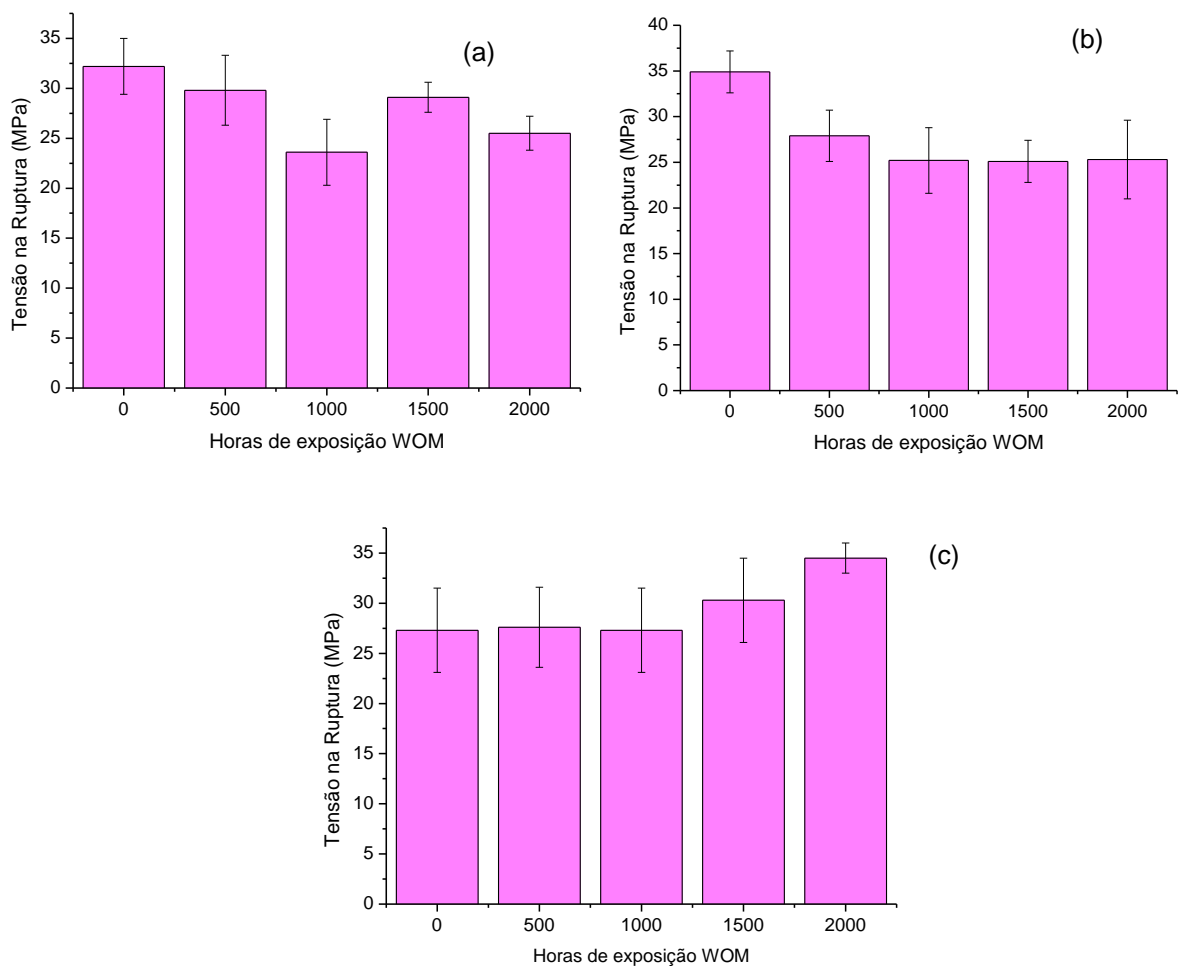


Figura 34: Resultados de tensão na ruptura para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) composição 1c; (b) composição 2c e (c) composição 3c.

Fonte: A autora (2015).

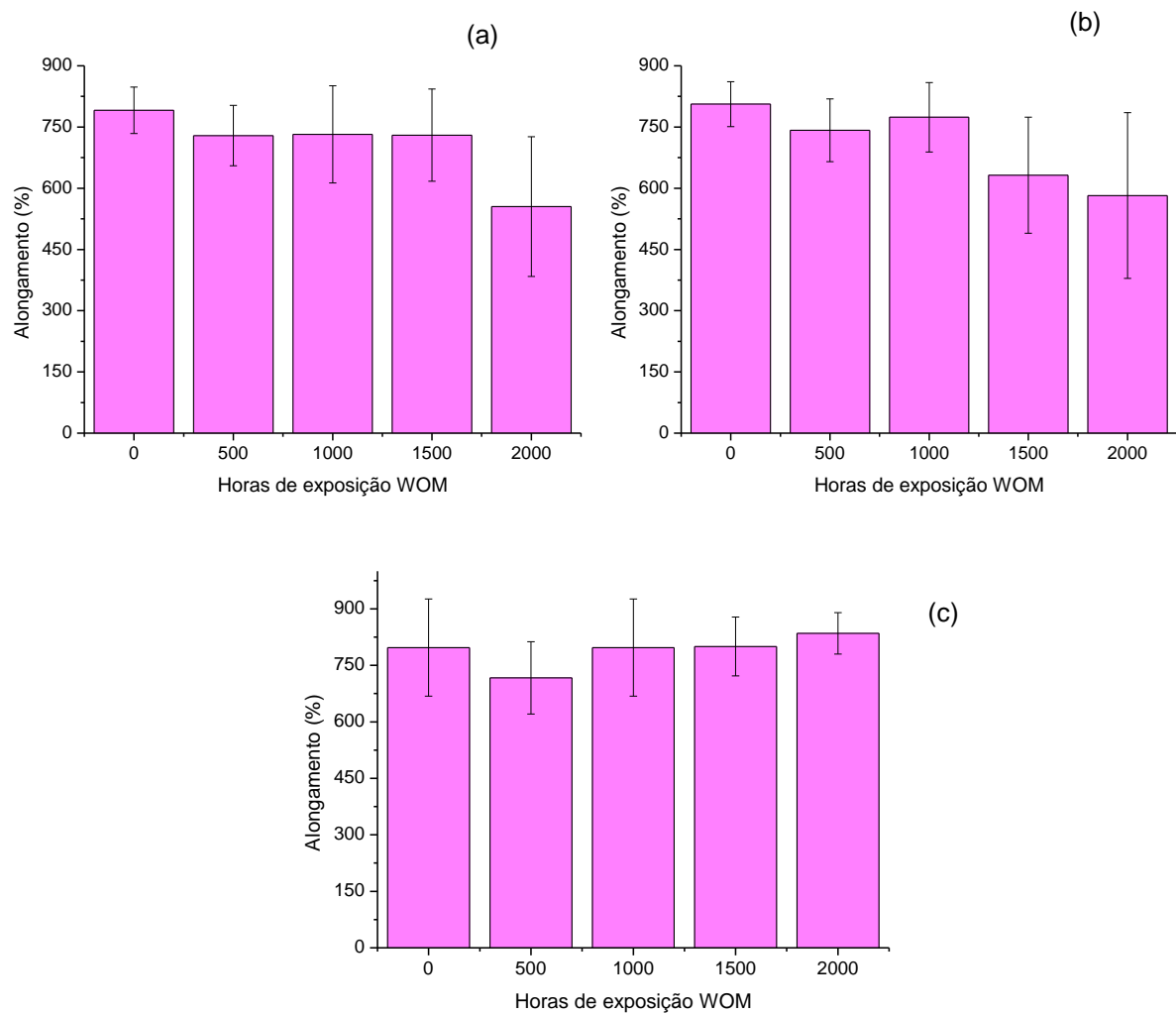


Figura 35: Resultados de alongamento para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) composição 1c; (b) composição 2c e (c) composição 3c.

Fonte: A autora (2015).

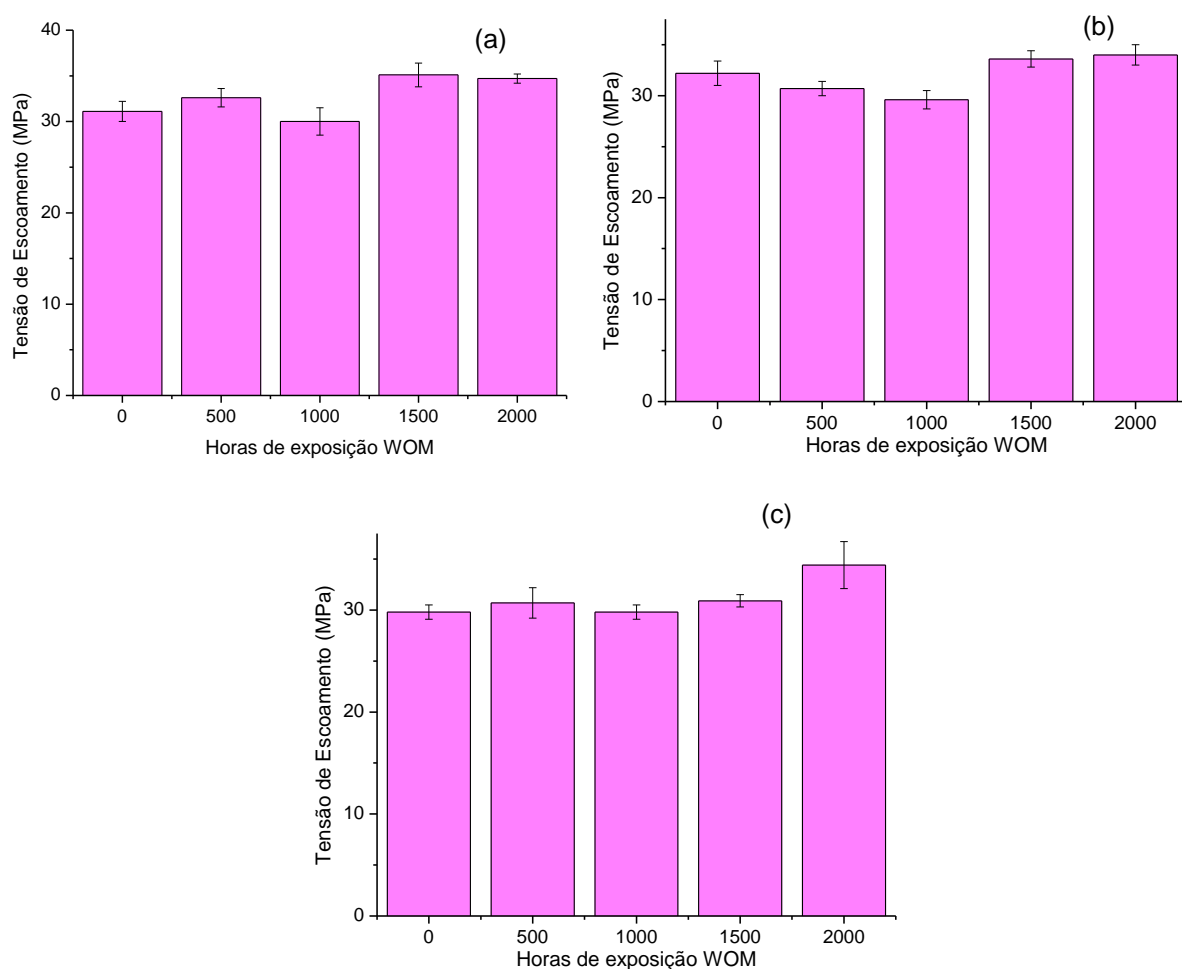


Figura 36: Resultados de tensão de escoamento para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 antes e após ensaio de intemperismo artificial. (a) composição 1c; (b) composição 2c e (c) composição 3c.
Fonte: A autora (2015).

Com o intuito de facilitar uma avaliação comparativa entre as propriedades mecânicas de algumas das composições preparadas com os diferentes métodos de processamento, a Tabela 14 indica tais valores para discussão.

Tabela 14: Resultados de propriedades mecânicas para algumas composições preparadas com diferentes métodos de processamento.

Formulação	Tensão na Ruptura (MPa)		Alongamento (%)	
	0h	2000h WOM	0h	2000h WOM
2a	31,01 ± 0,44	31,54 ± 0,53	577 ± 164	137 ± 144
1c	32,20 ± 2,80	25,50 ± 1,70	791 ± 57	555 ± 171
2b	25,92 ± 0,69	19,96 ± 1,30	1054 ± 78	958 ± 94
2c	34,90 ± 2,30	25,30 ± 4,30	806 ± 55	582 ± 203
3b	27,51 ± 0,80	21,00 ± 1,77	1053 ± 88	911 ± 61
3c	27,30 ± 4,20	34,50 ± 1,50	797 ± 129	835 ± 55

Fonte: A autora (2015).

Comparando os valores de tensão na ruptura da formulação 2a e da formulação 1c, observa-se que a variação dos valores antes e após 2000 horas de exposição ao ensaio de intemperismo artificial são relativamente próximos. No entanto, o que poderia sugerir pouca degradação na formulação 2a, isso porque com a degradação a tensão de escoamento e a tensão de ruptura se tornam a mesma, devido à grande redução do alongamento. Sendo ainda, os valores para a formulação 1c ligeiramente inferiores possivelmente devido aos efeitos dos processos de degradação que atuaram sobre a flexibilidade do material, impondo uma maior dificuldade no desnovelamento das cadeias, por conta do ancoramento das ramificações, resultando em uma ruptura prematura [11,34].

Quando avaliado o alongamento destas mesmas formulações nota-se que tanto a dispersão dos valores, referente à média dos corpos de prova, quanto à variação destes valores, comparando-se antes e após 2000 horas de intemperismo artificial, são menores para a composição 1c, sendo 76,26% (para formulação 2a) e 29,84% (para formulação 1c). Esta indicação corrobora para a afirmação de má dispersão dos aditivos na matriz de polietileno bimodal processada na extrusora 1.

A formulação 2b e a formulação 2c possuem a mesma quantidade e tipo de aditivos. Neste caso os valores das propriedades não podem ser comparados entre si, pois as matrizes poliméricas são distintas. Entretanto a dispersão dos resultados destas propriedades pode sim ser comparada.

Observa-se que a formulação 2c apresenta uma maior dispersão tanto na tensão de ruptura quanto no alongamento após 2000 horas de intemperismo artificial, porém há de se considerar que tal dispersão não é tão expressiva. Somado ao fato de que industrialmente é inviável a produção de toneladas de uma determinada formulação utilizando-se um homogeneizador intensivo, que produz aproximadamente 100g por batelada, tais valores de dispersão para o processamento em extrusora são aceitáveis.

A mesma quantidade e tipo de aditivos foram adicionados à formulação 3b e à formulação 3c, sendo válida aqui também a impossibilidade de comparação dos valores. Novamente observa-se uma maior dispersão dos valores para a composição preparada em extrusora, sendo esta admissível.

Avaliando os períodos de intemperismo artificial da formulação 3c nota-se um incremento tanto nos valores de tensão na ruptura quanto nos valores de alongamento. Possivelmente esta elevação dos valores tenha sido causada devido à atuação dos aditivos como agente nucleante da matriz polimérica, porém com atuação mais lenta sendo esta observada somente após um considerável período de exposição às condições de ensaio de intemperismo artificial.

Nas Figura 37, Figura 38 e Figura 39 são apresentados os resultados das propriedades mecânicas para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 após envelhecimento em estufa.

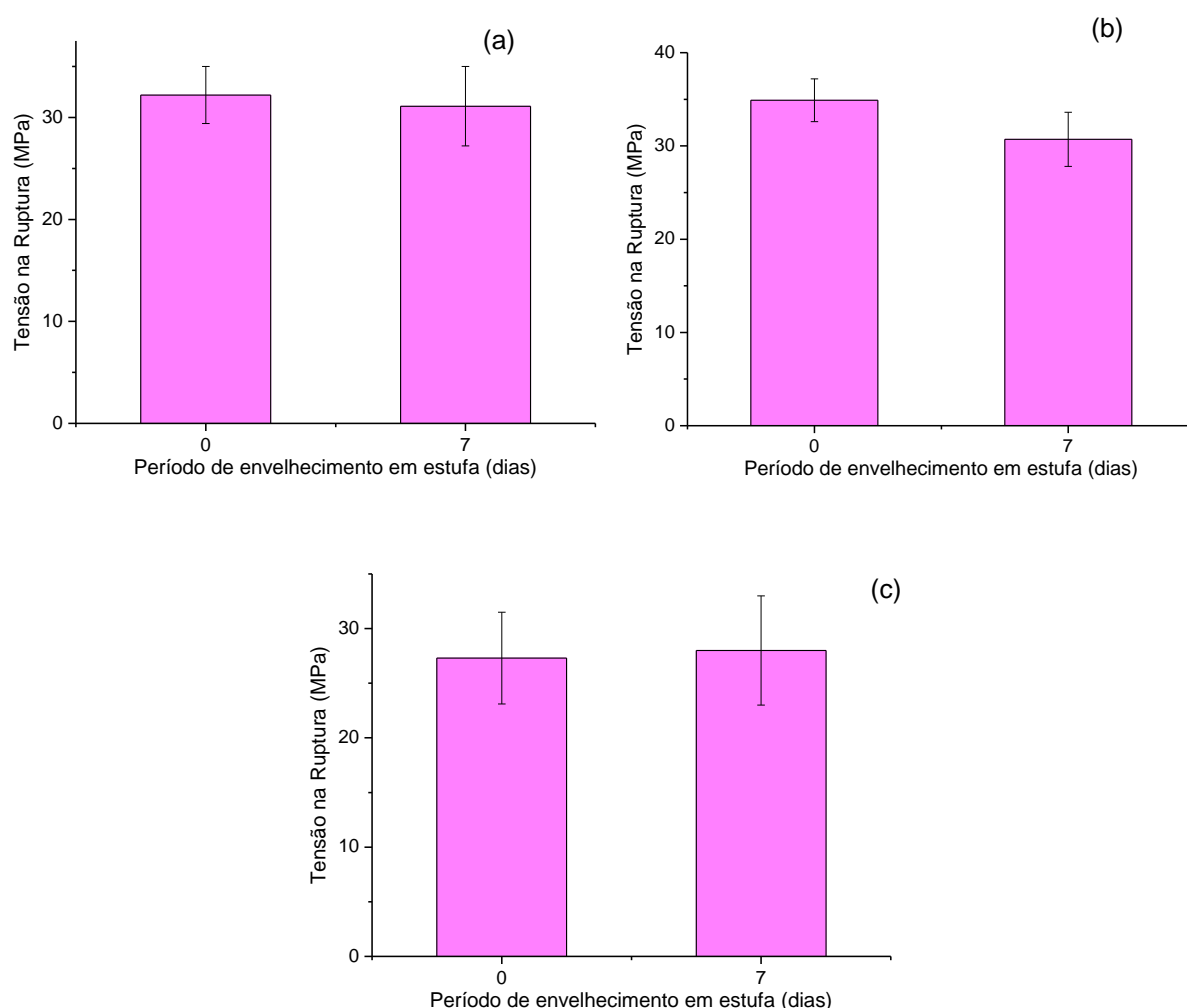


Figura 37: Resultados de tensão na ruptura para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 antes e após 7 dias de envelhecimento em estufa. (a) composição 1c; (b) composição 2c e (c) composição 3c.

Fonte: A autora (2015).

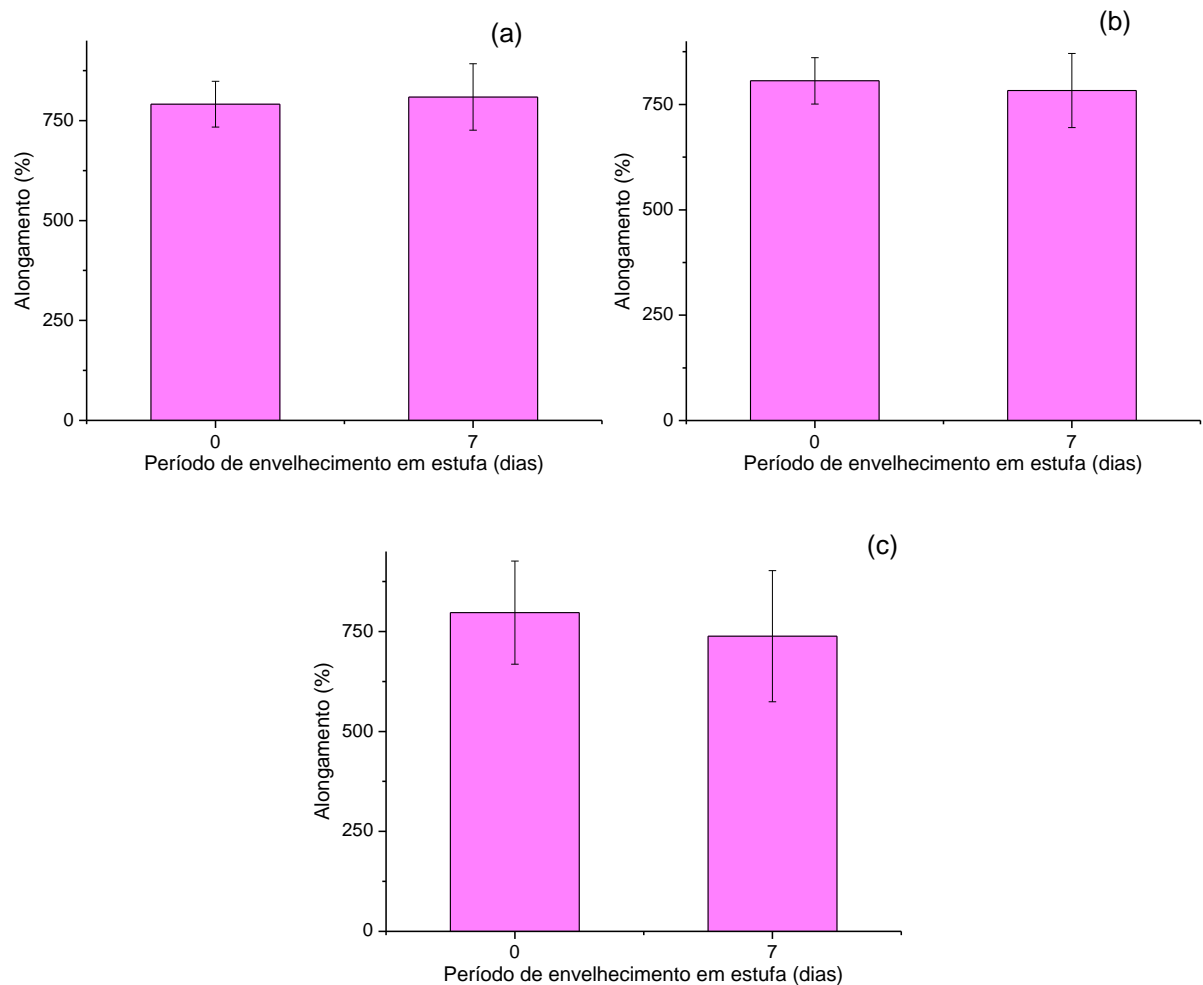


Figura 38: Resultados de alongamento para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 antes e após 7 dias de envelhecimento em estufa. (a) composição 1c; (b) composição 2c e (c) composição 3c.
Fonte: A autora (2015).

Verifica-se que a variação dos resultados das propriedades mecânicas, antes e após envelhecimento em estufa, para estas composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 é consideravelmente inferior quando comparada com o mesmo período de envelhecimento das composições de blenda. Tal variação encontra-se dentro do limite estabelecido nas normas do setor, que é de 25%. Esta maior estabilidade térmica pode ser explicada pelos valores de temperatura de oxidação que serão apresentados na sequência.

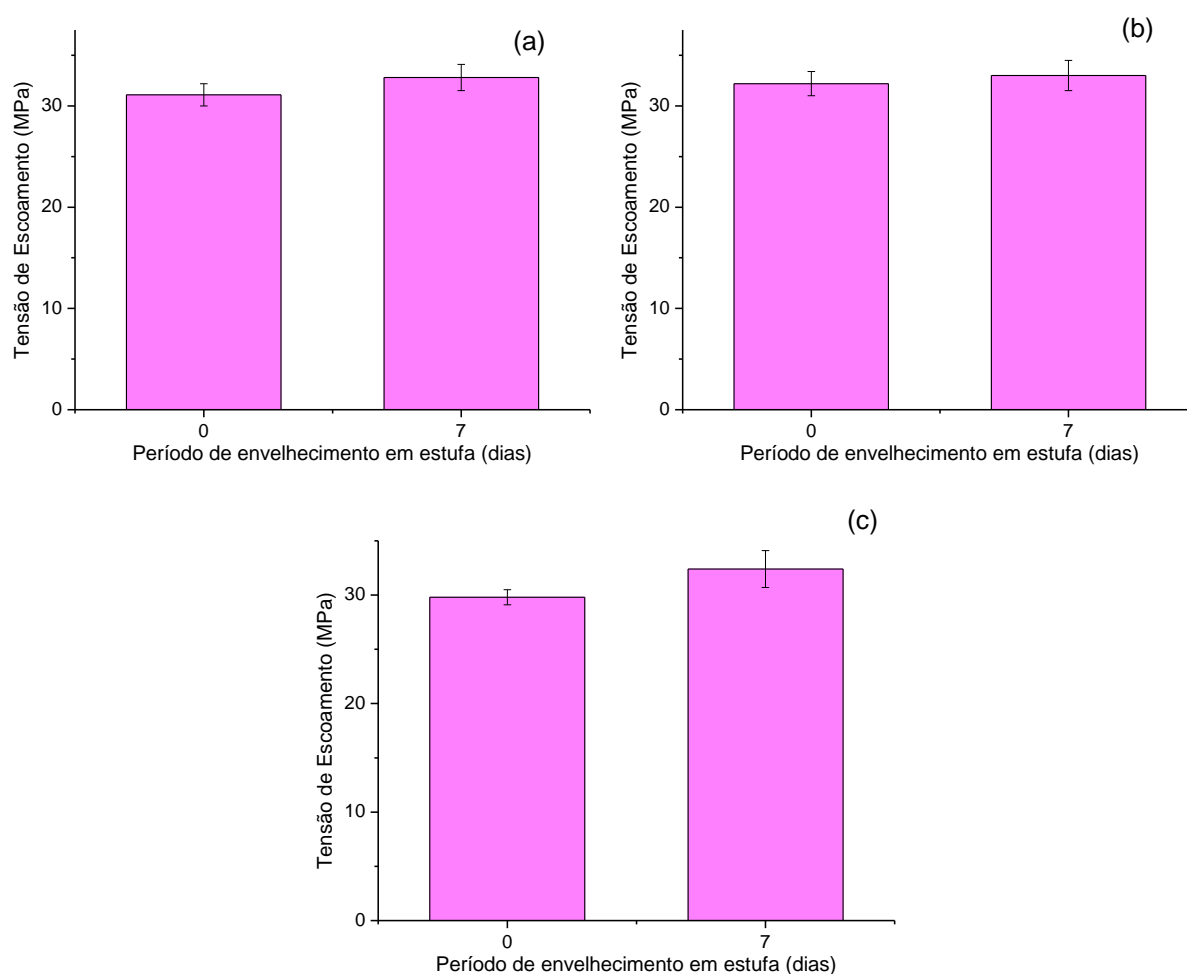


Figura 39: Resultados de tensão de escoamento para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 antes e após 7 dias de envelhecimento em estufa. (a) composição 1c; (b) composição 2c e (c) composição 3c.
Fonte: A autora (2015).

5.3.2 Temperatura de oxidação

Na Tabela 15 são apresentados os valores de temperatura de oxidação obtidos para as três composições de polietileno bimodal preparadas em extrusora 2.

Tabela 15: Resultados de temperatura de oxidação para as composições de polietileno bimodal preparadas em extrusora 2.

Composição	Temperatura de oxidação (°C)
1c	262,8
2c	267,1
3c	264,6

Fonte: A autora (2015).

Conforme pode-se observar, os valores de temperatura de oxidação das três composições de polietileno bimodal preparadas em extrusora 2 estão acima de 260°C, indicando que tais composições apresentam boa estabilidade térmica mesmo com utilização de 0,3% de aditivo antioxidante primário fenólico. Possivelmente esta maior estabilidade foi atingida devido: i) ao método de processamento utilizado, a extrusão, ser menos agressivo ao material se comparado à mistura no homogeneizador intensivo, ii) a possibilidade de maior controle das condições de processamento e iii) a efetiva dispersão dos aditivos na matriz polimérica utilizando-se a extrusora 2, conforme inspeção dos resultados das propriedades mecânicas.

Esta maior estabilidade térmica corrobora e fundamenta os valores de propriedades mecânicas obtidos após 7 dias de envelhecimento em estufa.

5.3.3 Ensaio de resistência ao trilhamento elétrico

Na Tabela 16 são apresentados os resultados obtidos após realização do ensaio de resistência ao trilhamento elétrico para as três composições preparadas com o polietileno bimodal em extrusora 2.

Tabela 16: Resultados do ensaio de resistência ao trilhamento elétrico para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2.

Composição	Classificação (kV)
1c	2A 4,00
2c	2A 2,75
3c	2A 3,75

Fonte: A autora (2015).

Verifica-se que com exceção da composição 2c, as demais composições apresentaram classificação superior quando comparadas com o critério de aceitação das normas do setor elétrico, que é 3,00 kV para materiais não envelhecidos, e com as formulações já utilizadas comercialmente.

Diferentemente do comportamento observado para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 1, para estas composições processadas em extrusora 2 a classificação obtida para a resistência ao trilhamento

elétrico foi inferior porém as propriedades mecânicas após o ensaio de intemperismo artificial apresentaram menor variação quando comparadas com as amostras não envelhecidas.

Possivelmente a baixa classificação obtida para a composição 2c tenha sido causada por incompatibilidade dos aditivos, onde estes possam estar causando um efeito antagônico e/ou pelo aumento de grupos polares provenientes desses aditivos. Esta menor classificação corrobora com os resultados de tensão na ruptura e alongamento, onde nota-se nesta composição a maior variação quando comparados os valores antes e após 2000 horas de intemperismo artificial.

Para a composição 3c, que possui os bloqueadores TiO_2 e negro de carbono, é admissível uma redução dos valores, quando comparados a composição 1c, tendo em vista que a incorporação destes aditivos pode alterar ligeiramente a característica isolante do material [39].

Ressaltando que tais composições possuem 0,3% de aditivo antioxidante, aqui estima-se também que a concentração deste aditivo tenha considerável influência sobre a resistência ao trilhamento elétrico. Sendo avaliada a possibilidade de que com o aumento da concentração deste, ocorra uma menor propagação da oxidação do material e um melhor desempenho neste ensaio.

Após uma avaliação geral dos ensaios realizados verifica-se que a composição 3c seria a composição indicada para confecção de espaçadores utilizados na rede de distribuição de energia, pois: i) já possui a coloração característica dos acessórios utilizados na rede de distribuição; ii) a variação das propriedades mecânicas encontra-se dentro dos 25% estabelecidos pelo setor e iii) a classificação no ensaio de resistência ao trilhamento elétrico está acima do critério de aceitação, 3,00 kV.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados para as propriedades mecânicas e também por meio de observação visual, pode-se concluir que com somente uma etapa de processamento na extrusora 1, a dispersão dos aditivos retardantes de chama e fotoestabilizantes não foi eficiente na matriz de polietileno bimodal. Após reprocessamento, notou-se uma melhora considerável na classificação do ensaio de resistência ao trilhamento elétrico para todas as composições, sendo obtidos valores na ordem de 4,00 kV estando acima do critério de aceitação das normas do setor elétrico que estabelecem valores de 3,00 kV para corpos de prova não envelhecidos.

Entretanto, para os valores das propriedades mecânicas, apesar das formulações terem sido reprocessadas observa-se uma grande dispersão dos resultados, principalmente no alongamento, evidenciando a má dispersão dos aditivos na matriz de polietileno bimodal com consequente redução dos valores para os corpos de prova após os períodos de intemperismo artificial e envelhecimento acelerado UVB.

Para todas as composições de blendas de HDPE e LLDPE preparadas em misturador intensivo, os valores das propriedades de tensão na ruptura, alongamento e tensão de escoamento apresentaram pequena dispersão. Quando avaliamos os valores de resistência ao trilhamento elétrico destas composições de blenda, verifica-se que a composição 3b ultrapassa o valor mínimo de classificação do setor.

Aliado a estes fatores existe a padronização de cor cinza para confecção dos acessórios poliméricos utilizados na rede de distribuição, sendo assim a composição 3b seria uma alternativa para confecção de espaçadores. Entretanto, avaliando a temperatura de oxidação, notou-se a necessidade de aumento da concentração do aditivo antioxidante para conferir uma maior estabilidade térmica à composição.

Para as composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2, os resultados obtidos após ensaio de resistência a tração apresentaram pequena dispersão e variação quando comparados antes e após ensaio de intemperismo artificial.

Analizando ainda os valores de temperatura de oxidação e resistência ao trilhamento elétrico, verifica-se que a composição 3c apresentou comportamento satisfatório, e somado ao fato de já possuir os aditivos que padronizam a cor dos acessórios utilizados pelo setor elétrico, esta composição seria a mais indicada para confecção de espaçadores.

Os resultados obtidos indicam que, tanto para as blendas de HDPE e LLDPE quanto para o polietileno bimodal, a concentração do aditivo antioxidante aparenta ter influência no ensaio de resistência ao trilhamento elétrico.

Todavia, considerando as condições de múltiplos estresses a que os acessórios da rede de distribuição são submetidos durante uso, há necessidade de avaliação de outras propriedades para garantir a indicação de uso da composição 3c a fim de serem realizados todos os ensaios necessários para validação da composição.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros sugerem-se:

Preparar novamente as composições com polietileno bimodal em extrusora 2, porém aumentando a concentração de aditivo antioxidante para 0,5% e verificar o ganho de desempenho na resistência ao trilhamento elétrico.

Preparar composições com várias concentrações de antioxidante e realizar ensaios de resistência ao trilhamento elétrico para comprovar a influência nessa característica de desempenho.

Avaliar o comportamento das composições de polietileno bimodal processadas em extrusora 2 e de blendas quanto à resistência ao trilhamento elétrico após período de exposição ao intemperismo artificial, a fim de verificar a estabilidade dos aditivos e manutenção desta característica de desempenho.

Fazer os ensaios de DMTA nas amostras envelhecidas em estufa, das blendas, para averiguar as mudanças morfológicas ocorridas nas mesmas.

Preparar formulações com outros aditivos antichama em forma de partículas nanométricas para verificar o desempenho perante a resistência ao trilhamento elétrico.

REFERÊNCIAS

1. ASTM. **D 2303: Standard test Methods for Liquid-Contaminant Inclined-Plane Tracking and Erosion of Insulating Materials**. West Conshohocken, p. 11. 2013.
2. ABNT. **NBR 10296: Material isolante elétrico - Avaliação da resistência ao trilhamento e erosão sob condições ambientais severas**. Rio de Janeiro, p. 12. 1988.
3. TOMCZAK, F. **Correlação entre ensaios de resistência ao trilhamento elétrico**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 87. 2000.
4. ABRADEE. Redes de Energia Elétrica. **ABRADEE - Associação Brasileira de Distribuidores de Energia Elétrica**. Disponível em: <<http://www.abradee.com.br/setor-eletrico/redes-de-energia-eletrica>>. Acesso em: 10 março 2014.
5. ABRADEE. Visão Geral do Setor Elétrico. **ABRADEE - Associação Brasileira de Distribuidores de Energia Elétrica**. Disponível em: <<http://www.abradee.com.br/setor-eletrico/visao-geral-do-setor>>. Acesso em: 10 Fevereiro 2014.
6. CELESC, C. E. D. S. C.-. **E-313.0075: Cabos cobertos para rede de distribuição aérea compacta em espaçadores**. [S.l.], p. 42. 2012.
7. MUNARO, M. et al. Fatores de Influência na Compatibilidade de Cabos Protegidos, Isoladores e Acessórios Utilizados em Redes Aéreas Compactas de Distribuição de Energia Elétrica, sob Condições de Multi-estressamento. **Anais do II Citenel**, 2003. 555-560.
8. BRASIL, P. Catálogo de Distribuição. **PLP Brasil**. Disponível em: <<http://www.plp.com.br/site/area-de-download>>. Acesso em: 1 Julho 2014.
9. RICHART, F. S. **Influência do processamento na preparação de compósitos PEAD/PEBDL/argila organofílica para utilização em equipamentos para o setor elétrico**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 102. 2013.
10. SEGATTO, A. G. **Estudo e Projeto de Rede Elétrica Compacta Protegida**. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, p. 89. 2008. Trabalho de conclusão de curso.
11. MUNARO, M. **Desenvolvimento de Blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 66. 2007.
12. SILVA, G. C. **Comportamento elétrico e dielétrico de cabos de potência**

extrudados utilizados em redes de distribuição de energia elétrica.

Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 122. 2000.

13. MELLO, D. R. D. et al. Avaliação de Redes Aéreas Compactas em Ambientes Agressivos. **Anais do II Citenel**, 2003. 504-509.
14. REGULAÇÃO dos Serviços de Distribuição. **ANEEL**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/area.cfm?idArea=725>>. Acesso em: 25 julho 2013.
15. PINHEIRO, W. **A Corrente de Fuga como Parâmetro Indicativo do Estado de Degradação de Materiais Poliméricos de Rede Compacta de Média Tensão, Instalados em Ambientes Agressivos**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 247. 2008.
16. ALBERTI, S. M. et al. Avaliação dos Impactos da Poluição Atmosférica Correlacionada à Manutenção de Estruturas Utilizadas no Setor Elétrico. **Anais do II Citenel**, 2003. 514-519.
17. ABNT. **IEC/TR 60815: Guia para seleção de isoladores sob condições de poluição**. Rio de Janeiro, p. 20. 2005.
18. MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. 1ª. ed. São Paulo: Artliber, 2005.
19. AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. 1ª. ed. Barueri, SP: Manole, 2007.
20. MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e Polímeros**. 1ª. ed. Barueri: Manole, 2005.
21. JR., S. V. C. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 1ª. ed. São Paulo: Artliber, 2002.
22. WANG, J. et al. On structures and properties of polyethylene during heating and cooling processes based on molecular dynamics simulations. **Computational and Theoretical Chemistry**, n. 1052, p. 26-34, 2015.
23. FARRIS, S. et al. The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers - A review. **Polymer**, n. 51, p. 3591-3605, 2010.
24. COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
25. RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. 2ª. ed. São Paulo: Artliber, 2000.
26. ANDERSSON, L. H. U.; GUSTAFSSON, B.; HJERTBERG, T. Crosslinking of

- bimodal polyethylene. **Polymer**, v. 45, p. 2577-2585, 2004.
27. PAOLI, M.-A. D. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão on-line (revisada). ed. [S.l.]: Chemkeys, 2008.
 28. CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
 29. HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. **Características de PELBD e de suas Frações: Influência do Catalisador nos Diferentes Tipos de Microestruturas**. São Pedro. 2000.
 30. SHEN, H. et al. Non-isothermal crystallization of polyethylene blends with bimodal molecular weight distribution. **Polymer Testing**, n. 32, p. 1385-1391, 2013.
 31. ALT, F. P. Bimodal polyethylene - Interplay of catalyst and process. **Macromolecular Symposia**, v. 163, p. 135-143, 2001.
 32. YAMANE, M. M. **Modificação das propriedades mecânicas do polietileno de alta densidade através de mistura com polietileno linear de baixa densidade**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 84. 2010.
 33. WYPYCH, G. **Handbook of material weathering**. 4th. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2008.
 34. MUNARO, M.; AKCELRUD, L. Polyethylene blends: A correlation study between morphology and environmental resistance. **Polymer Degradation and Stability**, 93, 2008. 43-49.
 35. SHAN, C. L. P.; SOARES, J. B. P.; PENLIDIS, A. HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures - part I: mechanical properties. **Polymer**, n. 43, p. 7345-7365, 2002.
 36. SHAN, C. L. P.; SOARES, J. B. P.; PENLIDIS, A. HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures - Part II: rheological properties. **Polymer**, v. 44, p. 177-185, 2003.
 37. RODRIGUES, L. P. S. **Efeitos do envelhecimento ambiental acelerado em compósitos poliméricos**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 114. 2007.
 38. HARTMANN, L. C. et al. Desenvolvimento de nova metodologia para avaliação de equipamentos e acessórios de redes protegidas sob condições de multiestressamento. **Epaço Energia**, v. 09, p. 13-20, Outubro 2008.
 39. DUARTE, J. V. P. **Danos à Camada Isolante de Cabos de Redes não**

Blindadas devido a Distorções do Campo Elétrico na Proximidade de Objetos Aterrados. Universidade Federal de Minas Gerais. [S.l.], p. 14. 2001.

40. PIAZZA, F. et al. **Avaliação da geometria de acessórios de redes protegidas de distribuição considerando solicitações devido ao campo elétrico e ambiental.** Salvador. 2002.
41. PILAR, J. et al. NOR and nitroxide-based HAS in accelerated photooxidation of carbon-chain polymers; Comparison with secondary HAS: An ESRI and ATR FTIR study. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 847-862, 2011.
42. DASARI, A. et al. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1357-1387, 2013.
43. INC., U. L. **UL 94: Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances.** [S.l.], p. 34. 2001.
44. AUBERT, M. et al. Versatile bis(1-alkoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-diazene (AZONORs) and related structures and their utilization as flame retardants in polypropylene, low density polyethylene and high-impact polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1438-1446, 2012.
45. GONG, J. et al. Combination of fumed silica with carbon black for simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene. **Polymer**, v. 55, p. 2998-3007, 2014.
46. HOWELL, B. A. Development os additives possessing both solid-phase and gas-phase flame retardant activities. **Polymer Degradation and Stability**, n. 93, p. 2052-2057, 2008.
47. MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. **Flame retardant polymer nanocomposites.** Hoboken: Wiley, 2007.
48. VENKATESULU, B.; THOMAS, M. J. **Tracking and erosion resistance of nano-filled silicone rubber for use in high voltage outdoor insulators.** [S.l.]. 2010.
49. NUNES, S. A. **Influência do uso de retardantes de chama halogenados e não halogenados em poliolefinas.** Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 110. 2010.
50. WOLSKI, C. M. O. **Preparação e caracterização de nanocompósitos para aplicação no setor elétrico.** Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 66. 2012.
51. ABNT. NBR 16094: Acessórios poliméricos para redes aéreas de distribuição de energia elétrica - Especificação, Rio de Janeiro, p. 36, 2012.

52. ABNT. **NBR15956: Cruzetas polimérica - Especificação, métodos de ensaio, padronização e critérios de aceitação**. Rio de Janeiro, p. 23. 2011.
53. ASTM. **D 638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. West Conshohocken, p. 16. 2010.
54. ASTM. **D 5026-06: Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Tension**. West Conshohocken, p. 4. 2014.
55. ASTM. **D 3418: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry**. West Conshohocken, p. 7. 2012.
56. ASTM. **E 2009: Standard Test Methods for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry**. West Conshohocken, p. 5. 2014.
57. ASTM. **G155: Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials**. West Conshohocken, p. 11. 2013.
58. ASTM. **G 154: Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials**. West Conshohocken, p. 12. 2012.
59. HSU, Y. et al. A fundamental study on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films at embrittlement. **Polymer**, v. 53, p. 2385-2393, 2012.
60. MUNARO, M. **Avaliação da degradação do polietileno, empregado em equipamentos para distribuição de energia elétrica, através da temperatura de oxidação medida por calorimetria diferencial de varredura (DSC)**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 88. 2000.
61. WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005.
62. ABNT. **NBR 11873 - Cabos cobertos com material polimérico para redes de distribuição aérea de energia elétrica fixados em espaçadores, em tensões de 13,8 kV a 34,5 kV**. Rio de Janeiro, p. 39. 2011.
63. RABEK, J. F. **Photodegradation of polymers: physical characteristics and applications**. [S.I.]: Springer, 1996.
64. WHITE, J. R.; SHYICHUK, A. V. Macromolecular scission and crosslinking rate changes during polyolefin photo-oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1161-1168, 2007.